

Mastergradsoppgave i kjemi

**Inger-Marie Bjerke**

# **Radiomerking Av Surfaktanter For Bruk I EOR Metoder**

**Omfang: 60 Studiepoeng**

**KJEMISK INSTITUTT**

Det matematisk-naturvitenskapelige  
fakultet

**UNIVERSITETET I OSLO 05/2011**





## Forord

Arbeidet med denne oppgaven ble utført ved Institutt for Energiteknikk (IFE) og Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo. Arbeidet ble startet våren 2009 og avsluttet i mai 2011. Veiledere var Professor Il Tor Bjørnstad, Dr. Sindre Hassfjell og Dr. Tor Erik Holt Kristensen.

En stor takk til Tor for all veiledning under masteroppgaven og for å gi meg muligheten å ta mastergraden i samarbeid med IFE. Takk til Sindre som har hjulpet meg med mye av det praktiske arbeidet utført på IFE. Takk til Tor Erik som har hjulpet meg med syntesedelen og alle spørsmål om NMR.

Takk til alle på avdeling for reservoar- og leteteknologi og alle på SAFE som gjør at det blir et faglig og hyggelig miljø å studere i. Jeg er spesielt veldig takknemlig for all hjelpen jeg har fått av Helge, som har hjulpet meg å fikse alle problemene jeg hadde på HPLC. Og som tålmodig har forklart meg prinsippene bak ionekromatografi. På IFE har jeg hvert så heldig å dele kontor med Thai og Rudi, som må være de to blideste personene jeg vet om. Takk til Gro og Frøydís for alle faglige og ikke-faglige samtaler. Takk til Jon Petter som har maset om at det aldri er for tidlig å starte og skrive. Og selvfølgelig takk alle andre som gjør Blindern til et bra sted å studere.

Takk til familien min som alltid har støttet meg og latt meg gjøre det jeg selv vil. Takk til mine to gode venninner Aina og Susann som har flittig har passet på at jeg gjør noe sosialt utenfor laben og Blindern. Og selvfølgelig takk til Morten for støtte og tålmodighet, spesielt det siste semesteret.

Blindern, mai 2011

Inger-Marie Bjerke



## Sammendrag

I et prosjekt ved Institutt for Energiteknikk (IFE) skulle mekanismer studeres ved bruk av surfaktanter i kombinasjon med superkritisk CO<sub>2</sub> for økt utvinning av restolje fra eldre oljereservoarer. Surfaktant sammen med CO<sub>2</sub> og vann for å danne skum ble framsatt som en mulig interessant såkalt tertiær metode for økt utvinning, Enhanced Oil Recovery (EOR). Det var ønskelig å framstille radioaktivt merkete surfaktanter som i første omgang skulle brukes i simulerte reservoareksperimenter i laboratoriet. Ved å merke surfaktanten radioaktivt kan en svært god deteksjon oppnås.

To alifatiske sulfonsyrer ble valgt som mål for en syntese: 2-dodeken-1-sulfonsyre og 3-hydroksydodekan-1-sulfonsyre. Siden surfaktantmolekylet inneholdt en sulfonsyregruppe, ble det valgt å merke molekylet med <sup>35</sup>S. Det blir i denne oppgaven kun sett på syntese, separasjon og analyser av produktene og biproduktene.

For syntese av sulfonsyrene ble acetylsulfat dannet fra reaksjon mellom eddiksyreanhydrid og rykende svovelsyre (svovelsyre med 20 % SO<sub>3</sub>). <sup>35</sup>S-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ble tilsatt i den radioaktive syntesen. I følge litteraturen kan sulfonering gjøres med både acetylsulfat og svoveltrioksid ved reaksjon med alken. I denne oppgaven ble 1-dodeken brukt som alken. Syntesen ga de produktene som var mål for oppgaven, men også 1-dodeken-1-sulfonsyre. Noen mindre biprodukter ble også dannet men ikke karakterisert på grunn av små mengder. Noe uventet ble ikke sulfoner sett blant biproduktene.

Sulfonsyrene ble separert på en preparativ kolonne og fraksjonene analysert med væskescintillasjon (LSC) og HPLC. Metoden var reproducerbar og ga en god separasjon av sulfonsyrene, med andre ord rene fraksjoner som kunne brukes videre i reservoareksperimenter i laboratoriet. Samme metode for syntese og separasjon ble utført uten <sup>35</sup>S-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Etter analyse på HPLC ble fraksjoner slått sammen og analysert på <sup>1</sup>H-NMR og MS. Et forsøk på separasjon ble gjort med en svak anionbytter, men sulfonsyrene ble ikke separerte. Det ble konkludert med at denne metoden krever mer utvikling.

# Innhold

Forord	III
Sammendrag	V
Innhold	VI
Nomenklatur, symboler og akronymer	IX
1 Innledning	1
1.1 Motivasjon for oppgaven	1
1.2 Tracere	1
1.2.1 Bruksområder i petroleumsindustrien	1
1.2.2 Tracer typer	2
1.2.3 Tracer kategorier	2
1.2.4 Tracerbruk med fokus på denne oppgavens innhold	3
1.2.5 Krav til surfaktant	3
1.3 Oppgavens mål og avgrensning	3
2 Bakgrunn og teori	5
2.1 Økt oljeutvinning	5
2.1.1 FAWAG	5
2.2 Egenskaper til surfaktanter	6
2.3 Bruk av tracer i oljefelt	7
2.4 Syntese av sulfonsyrer	10
2.5 Deteksjon av lav-energetiske beta emittere	14
2.5.1 Gassfylte detektorer	14
2.5.2 Væskescintillasjonstelling	15
2.6 Kromatografiske metoder	17
2.6.1 Ionebytterkromatografi	17
2.6.2 HPLC	18
3 Eksperimentelt	21
3.1 Syntese	21
3.2 Separasjon av synteseblanding	22
3.2.1 Preparativ kolonne	22
3.2.2 Ionebytterkolonne	22
3.3 Analyser	22
3.3.1 Analyser av radioaktive prøver med væskescintillasjon	22
3.3.2 Kvalitative analyser av sulfonsyrer	23
3.3.3 Karakterisering av sulfonsyrer	23
4 Resultater	25

4.1	Syntese og separasjon på preparativ kolonne	25
4.2	Karakterisering	28
4.3	Ionebyttereksperimentet	29
5	Diskusjon	31
5.1	Syntesen	31
5.2	Analyser på HPLC	32
5.3	Analyser på LSC	33
5.4	Separasjon med preparativ kolonne	33
5.5	Ionebyttereksperimentet	34
6	Konklusjon	35
7	Videre arbeid	37
7.1	Bedre karakterisering	37
7.2	Separasjon med bruk av ionebytterkromatografi	37
7.3	Videre bruk av radioaktivt merkete surfaktanter	37
7.3.1	I laboratorieundersøkelser	37
7.3.2	I feltforsøk	38
7.3.3	Merking av surfaktanter med gamma-emitterende radionuklider	38
8	Flømmingsforsøk med radioaktivt merkete surfaktanter	41
	Appendiks A: Risikovurdering av mastergradsarbeidet	47
	Appendiks B: Eksperimentell data	49
B1.	HPLC	49
B2.	MS	51
B3.	NMR	53
B4.	Rådata til figurer	58
	Appendiks C: Nyttig informasjon	62
C1.	Vann	62
C2.	Surfaktant løsningen fra Stepan	62
C3.	Karbondioksid	62
	Appendiks D: Liste over figurer og tabeller	63
D1.	Figurer	63
D2.	Tabeller	64
	Referanser	65





## Nomenklatur, symboler og akronymer

Ac	= Acetyl
AMMS	= Anion mikromembran suppressor
$\beta_{\max}$	= Maksverdien til beta-partikkel
Bq	= Becquerel
$C_{tr}$	= Analytiske konsentrasjonen av traceren
cmc	= Kritisk micelle konsentrasjon
CPM	= Tellinger per minutt
D	= Fordelingsforholdet / partisjonskoeffisient
EOR	= Enhanced Oil Recovery
ESI	= Elektrospray (ioniseringsteknikk på MS)
eV	= Elektronvolt
FAWAG	= Foam-Assisted-Water-Alternating-Gas
HPLC	= Høytrykks væsekromatografi (eller High Performance Liquid Chromatography)
HTO	= Tritiert vann
IR	= Infrarød
J	= Koblingskonstant
LSC	= Væskescintillasjonstelling (eller Liquid Scintillation Counting)
MS	= Massespektrometri
NMR	= Kjernespinresonans (eller Nuclear Magnetic Resonance)
o	= Oljefase
PM	= Fotomultiplikator
pr	= Prøve
R	= Uspesifisert alkyl kjede
$R_t$	= Retensjonstid
RTD	= Residence Time Distribution
st	= Standard
$T_{1/2}$	= Halveringstid
TSP-D <sub>4</sub>	= 3-(trimetylsilyl)propionic-2,2,3,3-d <sub>4</sub> syre
v	= Vannfase
WAG	= Vann-alternerende-gass injeksjon



# 1 Innledning

## 1.1 Motivasjon for oppgaven

Organiske molekyler som inneholder flere av grunnstoffene H, C, N, O, F, S eller P kan gjøres radioaktive ved å substituere et atom med en radionuklide. For disse grunnstoffene vil tilsvarende aktuelle radioaktive isotoper være  $^3\text{H}$  (tritium,  $T_{1/2} = 12.32$  år),  $^{14}\text{C}$  ( $T_{1/2} = 5730$  år),  $^{13}\text{N}$  ( $T_{1/2} = 10$  min),  $^{15}\text{O}$  ( $T_{1/2} = 2.5$  min),  $^{18}\text{F}$  ( $T_{1/2} = 1.8$  timer),  $^{32}\text{P}$  ( $T_{1/2} = 14$  dager) og  $^{35}\text{S}$  ( $T_{1/2} = 87$  dager). Slike radioaktivt merkete molekyler kan så brukes som sporingsstoffer (tracere) i vitenskapelige og tekniske studier av mekanismer og prosesser i kjemiske omsetninger, interaksjoner og massetransport (strømning). Hvilke grunnstoff man velger å merke avhenger av naturen til eksperimentet og de nukleære egenskapene, spesielt halveringstiden, til den tilsvarende radioaktive isotopen.

I et prosjekt ved Institutt for Energiteknikk (IFE) skulle mekanismer studeres ved bruk av surfaktanter i kombinasjon med superkritisk  $\text{CO}_2$  (se *Appendiks C: Nyttig informasjon*) for økt utvinning av restolje fra eldre oljereservoarer. Det var da ønskelig å framstille radioaktivt merkete surfaktanter som i første omgang skulle brukes i simulerte reservoareksperimenter i laboratoriet. I neste omgang vil slike stoffer kunne brukes i storskala felteksperimenter. Halveringstiden må altså ikke være for kort, og  $^{13}\text{N}$ ,  $^{15}\text{O}$  og  $^{18}\text{F}$  er derfor uaktuelle her. Siden surfaktantmolekylet inneholdt en sulfonsyregruppe, valgte man å tilby en oppgave for å merke molekylet med  $^{35}\text{S}$ .

## 1.2 Tracere

### 1.2.1 Bruksområder i petroleumsindustrien

Tracere har vært og er mye brukt i oljeindustrien i forskjellige stadier av utvinning, transport og viderebehandling av olje og gass:

- I lete- og borefasen hvor tracere brukes for å monitorere borevæsken og dens påvirkning på formasjonsmineralene og formasjonsvæskene
- I reservoarevalueringsfasen ved å studere strømning mellom brønner
- I produksjonsfasen hvor tracere brukes til å monitorere fluid innstrømning i brønner, ulike brønnoperasjoner og senere i prosessen også gjenværende oljemetning i reservoaret.
- I prosessering av brønnstrømmene (flerfase strømning) ved monitorering av faseseparasjon og scrubbing
- I transportfasen ved for eksempel monitorering av væskeakkumulasjon i rørledninger for transport av gass og kondensat
- I viderebehandlingsfasen for eksempel i destillasjonstårn eller crackere.

## 1.2.2 Tracer typer

Tracere i petroleumsindustrien deles gjerne inn i tre *typer* hovedsakelig bestemt på basis av deres ulike framstilling, egenskaper og analyse:<sup>1</sup>

1. Isotopforhold av stabile isotoper av naturlig forekommende grunnstoffer (for eksempel  $^2\text{H}/^1\text{H} = \text{D}/\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  og  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  blir vanligvis uttrykt som  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  og  $\delta^{18}\text{O}$ ). Et eksempel for karbon er gitt i formelen nedenfor:

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{pr}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{st}} - 1 \right) * 1000$$

hvor pr = prøve, st = standard som er en etablert referanse, for eksempel sjøvann. Slike isotopforhold analyseres med isotop massespektrometri.

2. Radioaktive atomer og molekyler hvor man må bruke nukleære analysemetoder som for eksempel gammaspektrometri for gamma-emitterende radionuklider eller væskescintillasjon for radionuklider som sender ut ren partikkelstråling, d.v.s.  $\beta$ - eller  $\alpha$ -partikler.
3. Ikke-radioaktive atomer (ioner) eller molekyler der relevante deteksjonsmetoder kan være flere, for eksempel GC med ulike detektorer (for eksempel MS), HPLC med ulike detektorer (for eksempel fluorescens), atomabsorpsjon, ICP-MS osv.

## 1.2.3 Tracer kategorier

I tillegg deles tracerne gjerne inn i to kategorier, *passive* og *aktive* tracere.<sup>1</sup>

En passiv eller konservativ tracer skal passivt følge den fasen, fasefraksjonen eller komponenten den skal spore oppførselen til uten å inngå i andre interaksjoner eller omsetninger enn det hovedkomponenten selv gjør. I tillegg må traceren tilsettes i så små mengder at dens tilstedeværelse ikke påvirker prosessen på noen måte. Som et typisk eksempel fra petroleumsindustrien kan nevnes sporing av injeksjonsfluider (vann eller gass) i reservoaret. Tracerne skal passivt følge fluiden som den blir injisert med gjennom reservoaret. En slik passiv tracer kan for eksempel brukes til å bestemme flømmingsmønster i reservoaret, detektere kanaler og barrierer, monitorere hvor mye av injeksjonsvannet som når produksjonsbrønnen, oppholdstiden og flømmingsvolumet i reservoaret.

En aktiv tracer brukes til å studere bestemte egenskaper til en prosess. Forutsetningen er da at den må påvirke eller reagere med prosessen eller omgivelsene i reservoaret på en kvalitativt forutsigbar måte. Graden av interaksjon er da et mål på størrelsen av den parameteren man er på jakt etter å måle. For å klargjøre dette noe mer kan det her nevnes tre eksempler:

1. Ved å bruke en tracer som har en kjent fordeling (partisjonskoeffisient eller fordelingsforhold) mellom vann og olje sammen med en passiv vanntracer kan man bestemme den residuelle oljemetningen i det vannflømmete volumet i reservoaret.
2. Ved å bruke en tracer som adsorberer reversibelt til reservoarmineralene sammen med en passiv vanntracer kan man i prinsippet bestemme den gjennomsnittlige ionebytterkapasiteten til reservoarmineralene. Dette er en viktig parameter for å vurdere kostnadene i

prosjekter der man skal bruke surfaktanter for økt oljeutvinning fordi slike surfaktanter kan tapes ved ionebytting på slike mineraler.

3. Ved å bruke en tracer som omdannes til et annet stoff ved spesiell mikrobiologisk aktivitet, kan man måle graden av slik mikrobiell aktivitet i reservoar og i nærbrønnszoner. Et typisk eksempel er omdannelse av  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  i injisert sjøvann til  $\text{H}_2^{35}\text{S}$  ved tilstedeværelse av sulfatreduserende bakterier. Slik bakterieaktivitet er uønsket fordi den surgjør reservoarvæskene og skaper korrosjon, produserer meget giftig  $\text{H}_2\text{S}$  og kan føre til utfellinger (scaling) med for eksempel  $\text{Fe(II)}$ -ioner som  $\text{FeS}$ .

#### 1.2.4 Tracerbruk med fokus på denne oppgavens innhold

En metode for å øke oljeutvinningen fra reservoarer der sekundærutvinning (vann- eller gassinjeksjon) ikke lenger gir tilstrekkelig oljeproduksjon, er injeksjon av surfaktant som minsker grenseflatespenningen mellom vann og olje. Dermed løses mere av den gjenværende oljen. Surfaktant sammen med  $\text{CO}_2$  og vann for å danne skum har blitt framsatt som en mulig interessant såkalt tertiær metode for økt utvinning, Enhanced Oil Recovery (EOR).<sup>2,3,4</sup> Skummet gir en bedre kontroll over gassen som blir injisert siden det reduserer mobiliteten til  $\text{CO}_2$  (nedsetter graden av fingring) og gir en bedre sveip-effektivitet.<sup>5</sup> Denne metoden kalles skum-assistert vann-alternerende-gass injeksjon, heretter kalt bare FAWAG som står for Foam-Assisted-Water-Alternating-Gas. Tracere kan brukes til å monitorere en slik prosess for økt oljeutvinning ved blant annet å radiomerke surfaktanten. I første omgang skal slik radiomerket surfaktant brukes i detaljerte mekanismestudier i laboratoriet.

#### 1.2.5 Krav til surfaktant

Ved bruk av surfaktanter i oljereservoar er kostnaden en begrensning. Valg av hvilke surfaktanter som brukes styres av prisen på kjemikaliene og mengden av surfaktant som trengs til fløimming av et reservoar, med andre ord surfaktantens effektivitet.<sup>6</sup> Det er to punkter som er viktig i valg av hvilke molekyler som skal merkes. Surfaktanten som benyttes som skumdanner må ha en effektiv kontroll over gass-mobiliteten og være kjemisk stabil i kontakt med reservoarets saltløsning, råolje og mineralene i reservoaret. Tilsetning av polymerer kan øke stabiliteten til skummet.<sup>5</sup>

I valg av syntese er de miljømessige aspektene av stor betydning og det er ønskelig å fokusere på en grønn kjemi. Når det kommer til valg av hvilke grunnstoff som skal substitueres, er deteksjonsgrensen for den tilsvarende isotopen svært viktig. Halveringstiden, strålingstypen og energien til strålingen må vurderes, men også om det dannes radioaktive datternuklider.

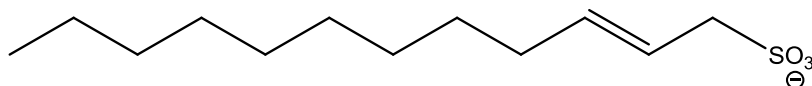
### 1.3 Oppgavens mål og avgrensning

Før surfaktanter kan injiseres i et oljereservoar må de gjennom forskjellige tester i laboratorieskala. En av testene består av fløimmingsforsøk, hvor surfaktanten blir injisert i en kolonne som er pakket med material som tilsvarer mineralene i et reservoar. Noen kolonner (eller borekjerne) inneholder ikke olje mens andre er preparert til residuell oljemetning. Forsøket kjøres under simulerte reservoarbetingelser med hensyn på temperatur, trykk, ionestyrke, pH osv. Det blir gjort målinger på når og hvor mye av surfaktanten som kommer gjennom kolonnen og hvilken effekt bruk av surfaktant har på utvinningsgraden av residuell oljemetning. Dette gir informasjon om mekanismene

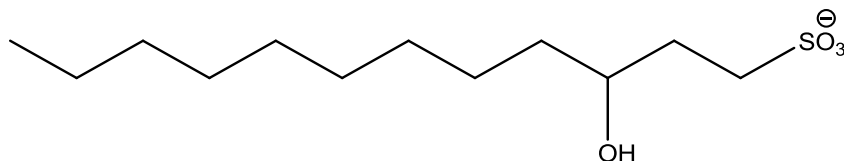
til skumdannelse og brukes til å optimalisere bruken av kjemikalier ved injeksjon i et oljereservoar. For å utføre disse forsøkene trengte man en sensitiv analysemetode av surfaktanten. Ved å merke surfaktanten radioaktivt kan en svært god deteksjon oppnås. Radioaktivt merket surfaktant er ikke generelt tilgjengelig kommersielt. Dermed måtte en syntesemethode utvikles og testes.

Fra tidligere forskning er det kommet fram til at  $\alpha$ -olefin sulfonsyrer er svært gode surfaktanter for bruk i reservoar.<sup>5,6,7</sup> To alifatiske sulfonsyrer ble valg som mål for en syntese: 2-dodeken-1-sulfonsyre som vist i Figur 1 og 3-hydroksy-dodekan-1-sulfonsyre som vist i Figur 2. Sulfonsyren i Figur 1 ble valgt fordi  $\alpha$ -olefin sulfonsyrer tilfredsstiller kravene til en surfaktant som skal brukes i et oljereservoar. Sulfonsyren i Figur 2 ble valgt som mål fordi kommersiell surfaktantløsning fra Stepan (se *Appendiks C: Nyttig informasjon*) innholdt hydroksy-sulfonsyrer i tillegg til  $\alpha$ -olefin sulfonsyrer. Denne blandingen ble brukt som surfaktantløsning i flømmingsforsøk. Det var derfor ønskelig å kartlegge forskjellen på de to sulfonsyrene.

I disse to molekylene er det mulig å substituere hydrogen, karbon, oksygen og svovel. Når det kommer til navnsetting, vil sulfonsyre( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) bli bruk i denne oppgaven, selvom molekylene noen ganger er på sulfonat formen ( $-\text{SO}_3^-$ ).

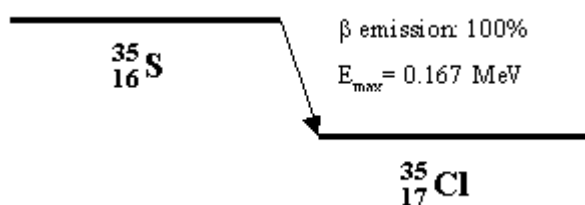


**Figur 1** Surfaktant som skal radiomerkes, 2-dodeken-1-sulfonsyre.



**Figur 2** Surfaktant som skal radiomerkes, 3-hydroksy-dodekan-1-sulfonsyre.

Som nevnt i *avsnitt 1.1* har oksygenisotopene for kort halveringstid og er dermed utelukket. Isotoper av de andre grunnstoffene med passende halveringstid er  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  og  $^{35}\text{S}$ . De er i tillegg rene  $\beta$ -emittere med lav energi. De kan derfor best detekteres med bruk av væskescintillasjon. Det ble valgt å merke surfaktantene med  $^{35}\text{S}$  som har en  $\beta_{\text{max}}$  energi på 167 keV, en halveringstid på 87.5 dager og som desintegrerer til den stabile nukliden  $^{35}\text{Cl}$  som vist i Figur 3.



**Figur 3** Desintegrasjonsskjema for  $^{35}\text{S}$ .

Det vil i denne oppgaven kun bli sett på syntese, separasjon og analyser av produktene. Flømmingsforsøk og andre stabilitetstester er ikke innenfor denne oppgavens omfang, men en oppsummering av hva de radioaktivt merkete surfaktantene ble brukt til vil bli gitt i *Kapittel 8 Flømmingsforsøk med radioaktivt merkete surfaktanter*.

## 2 Bakgrunn og teori

### 2.1 Økt oljeutvinning

Oljeproduksjon fra nye brønner på norsk sokkel foregår som oftest i begynnelsen med direkte drenering bare basert på reservoartrykket, såkalt primærproduksjon.

Når reservoartrykket starter å synke begynner man i de fleste tilfellene med injeksjon av vann eller gass, såkalt sekundærproduksjon. En slik metode er viktig for å oppnå den høye utvinningsgraden man har i snitt på norsk sokkel som nærmer seg 50 %, i enkelte reservoarer enda høyere.

For å øke oljeutvinningen enda mer er der i dag utviklet flere såkalte tertiære utvinningsmetoder. Hvilke av metodene som brukes avhenger av feltspesifikke forhold. Der er to måter å vurdere økt oljeutvinning på: Enten fra et økonomisk aspekt, og da anses bare metoder som kan produsere mer olje med en definert og tilstrekkelig profitt eller metoder som rent fysisk øker mengde med olje som er mulig å få ut av et reservoar.

Man kan dele inn de tertiære utvinningsmetodene i tre hovedgrupper: væske ekstraksjon, reduksjon av grenseflatespenning og endring av viskositet til olje eller vann. Disse mekanismene er overlappende og en metode er ofte en mellomting mellom to mekanismer.<sup>2</sup> Mulighetene ved valg av injeksjonsfluid og prosesser er mange, men ender som oftest i praktiske situasjoner med den som gir maksimalt av olje fra reservoaret med tilstrekkelig profitt. Ved lav oljepris blir det færre metoder å velge blant enn med en høy oljepris. Hvilken metode som blir brukt og utviklingen av nye metoder er derfor avhengig av oljepris.<sup>8</sup> Surfaktanter for økt olje utvinning ble tatt i bruk på sekstitallet. Ikke alle felttestene i begynnelsen var suksessfulle og metoden ble derfor ansett ikke økonomisk.<sup>9</sup>

#### 2.1.1 FAWAG

FAWAG er definert i *avsnitt 1.2.4* og står for skum-assistert vann-alternerende-gass injeksjon. På tross av stort potensial er ikke skum-mekanismen i reservoaret godt forstått.<sup>2</sup> Surfaktantene som skal radiomerkes skal brukes i denne metoden for å danne skum sammen med injeksjon av CO<sub>2</sub>, for å gi en bedre forståelse av mekanismene. At det er en reduksjon av grenseflatespenning er tydelig, men nøyaktig hva som skjer, hvordan og hvilke deler som spiller en avgjørende rolle er fortsatt noe uvisst. I litteraturen er det svært spredte meninger. Det finnes artikler som mener at adsorpsjon av surfaktanter på mineraloverflaten gir økt oljeutvinning, mens andre mener det bør være så lite adsorpsjon som mulig. FAWAG ble tatt i bruk i Nordsjøen i 1994 og ble sett på som suksessfull.<sup>10</sup>

CO<sub>2</sub> flømming av oljefelt har hvert brukt som en kommersiell flømningsprosess for EOR siden 1970, men mange felt har slitt med tidlig gjennombrudd av CO<sub>2</sub>, dårlig sveip-effektivitet og fingring. Når væske/gass fronten er veldig spredd eller sprikende kalles det fingring. Dette er illustrert i Figur 4 under. Her er blir væske eller gass injisert i hjørnene, for å forflytte olje, det hvite feltet, til produksjonsbrønnen i midten. Bruk av skum er mer effektiv isteden for vann for kontroll over gass fingring og gir dermed en mer uniform væske/gass front.



**Figur 4 Illustrasjon av fingring**

Bruk av surfaktanter har potensial for å tette bestemte høypermeable soner eller lag med skum mens reservoaret er under WAG flømming, såkalt permeabilitetsmodifisering. På denne måten blir mer injeksjonsgass eller injeksjonsvann presset til mindre permeable steder og det vil øke sveip-effektiviteten og dermed oljeutvinningen. Gass har svært lav viskositet i forhold til vann og olje, men som en finfordelt fase i væske (for eksempel skum) økes den tilsynelatende viskositeten og mobiliteten blir redusert. Skum blir derfor også brukt som mobilitetskontroll av gass. Boblestørrelsen til skummet har mye å si for hvor mye viskositeten endre seg. Boblestørrelsen varierer med permeabiliteten og porøsiteten til reservoaret, med type surfaktant og konsentrasjon av denne og hastigheten til væske og gass.<sup>5</sup>

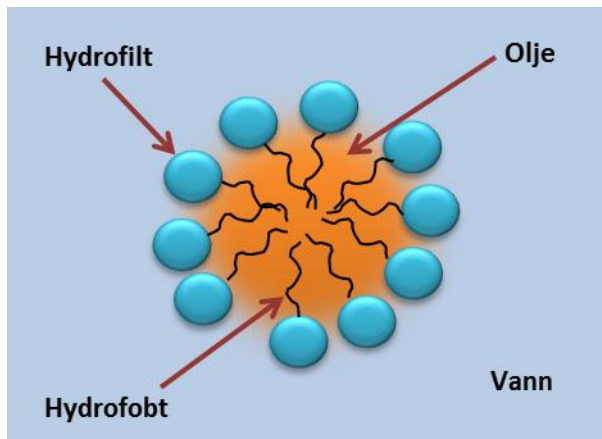
## 2.2 Egenskaper til surfaktanter

Skillelinjen mellom to tilstøtende faser kalles enten overflater eller grenseflater. Overflate blir brukt når en av fasene er gass og grenseflate blir brukt når det er væske-væske eller væske-fast fase. Ordet surfaktant kommer fra "surface-active-agent". En surfaktant senker overflatespenningen og grenseflatespenningen mellom to faser som for eksempel grenseflaten mellom vann og olje.

Siden en surfaktant er amfifil vil den være løselig i både olje og vann fordi den består av en hydrofil gruppe og en hydrofob kjede som vist i Figur 5, men den vil oppkonsentreres på grenseflatene. Den hydrofile delen er ofte ladet eller polar. For bruk i oljereservoar er anioniske surfaktanter å foretrekke fordi mineraloverflaten i et reservoar er som oftest negativt ladet. Ved bruk av surfaktanter i oljereservoar vil adsorpsjon av surfaktanten være avhengig av reservoaremineralene. En kationsk surfaktant tiltrekkes av negativt ladet overflater og en anionisk av positive overflater. Saltinnhold og pH påvirker adsorpsjon i stor grad ettersom de faktorene avgjør ladningen til mineraloverflaten.

Surfaktantene danner miceller ved konsentrasjoner over den kritiske micelle konsentrasjon (cmc). Figur 5 viser et eksempel på hvordan en micelle kan se ut. På denne måten kan mer olje utvinnes fra et reservoar: Mikroemulsjoner kan dannes og fraktes til produksjonsbrønner i den kontinuerlige vannfasen. For optimal bruk av skum for økt oljeutvinning bør surfaktant konsentrasjon ligge rundt cmc. Ved cmc er grenseflatespenningen lavest og mobiliteten til skummet blir derfor lav.<sup>5</sup>





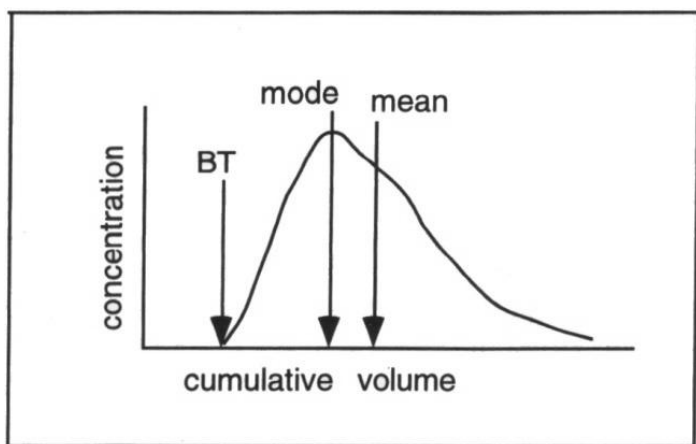
**Figur 5 Sfærisk micelle.**

Ved bruk av surfaktanter som skumdanner behøves relativt lave konsentrasjoner for å oppnå tilstrekkelig god skumkvalitet. Ved for lave konsentrasjoner vil surfaktanten kun adsorberes i et monolag på mineraloverflater i reservoaret. Dette stabiliserer skummet. Hvis surfaktanten ikke desorberer igjen vil det føre til tap av surfaktant og dermed over tid lavere effektivitet. Det vil alltid være adsorpsjon av surfaktanten i reservoaret og tap av surfaktant er en av ulempene. Det er mulig og tilsette en annen surfaktant som fungerer som et anti-adsorpsjonstoff eller bruke et billigere offerkjemikalium som blokkerer adsorpsjonsstedene.<sup>11</sup>

## **2.3 Bruk av tracer i oljefelt**

Mye av arbeidet som er gjort med utvikling og anvendelse av tracere er ikke publisert i offentlige tilgjengelige media. I flere av de publikasjonene som foreligger er traceraspektene ikke nødvendigvis så viktige for forfatteren. Få artikler gir detaljer om valg av tracer, design av tracerekspirimeter, analyser av tracer i det produserte vannet eller metoder for å konvertere tracerdata til anvendbar reservoarinformasjon. Mest interesse synes å ligge i bruk av enkle begreper som tracer-gjennombrudd og tracerens produksjonsprofil opp til maksimum konsentrasjon for å beskrive vannflømmingen og kommunikasjonen i reservoaret.<sup>12</sup>

Figur 6 under viser en skisse over en typisk tracer produksjonskurve. En slik produksjonsprofil uttrykkes som oftest med tracerkonsentrasjon som funksjon av tid, av kumulativt volum injisert eller av kumulativt volum produsert. I denne skissen er tracer-gjennombrudd angitt som BT (eng: breakthrough), maksimumskonsentrasjon som mode og massemiddelpunkt som mean. Tidspunkt for tracer gjennombrudd er ikke et vel definert begrep men er helt avhengig av sensitiviteten til analysemetoden. I praksis blir BT satt ved første tidspunkt når tracerkonsentrasjon overskrider deteksjonsgrensen.



Figur 6 En typisk tracer respons. Figur hentet fra referanse 12.

Som tidligere nevnt ved å addere en tracer til vannet som blir injisert, kan injeksjonsvannet følges gjennom et oljereservoar. For passive tracere blir det forutsatt at bevegelsene til en passiv vanntracer reflekterer bevegelsene til det injiserte vannet. For at en vanntracer skal følge passivt vannfasen er de kjemiske egenskapene til traceren svært avgjørende. Den bør være godt vannløslig og ha neglisjerbar fordeling til oljefasen. Hvis dette ikke er tilfelle følger ikke traceren vannets bevegelse lengre.

Vannflømming av et oljereservoar er en av de mest brukte metodene for økt oljeutvinning (såkalt sekundærutvinning), men de siste årene har det vært en betydelig utvikling av nye metoder. Bruk av tracere kan gi en bedre forståelse av mekanismene til disse metodene. På samme måte som en passiv vanntracer følger vannet i en vannflømming skal de radiomerkete surfaktantene følge skummet i en FAWAG metode.

En ideell passiv tracer har to krav: at den følger den samme veien i den samme hastigheten som det injiserte vannet og at den skal være lett å identifisere og måle kvantitativt. Det vil si at traceren bør ha neglisjerbar adsorpsjon på reservoarmineralene og ikke på andre måter degraderes i reservoaret. Før en tracer blir tatt i bruk er det derfor nødvendig med grundig testing på forhånd. For kvantitative målinger er det nødvendig med en tracer som gir høy selektivitet og sensitivitet. Radioaktive tracere har derfor vært mye brukt, men ikke-radioaktive tracer er tatt i bruk i stor grad nå og er under stadig utvikling.<sup>12</sup>

I tillegg til å monitorere flømmingsstruktur i reservoaret og effektivitet av vanninjeksjonen, vil bruk av passive vanntracere også gi kunnskap om reservoarets fysiske struktur så som kanaler, barrierer og permeabilitetsstratifisering. Siden reservoarformasjoner normalt er heterogene er det vanskelig å forutsi bevegelsen til fluider og traceren er tilsatt nettopp for å lære noe om dette. Tracerdata vil dermed gi ny reservoarinformasjon som ikke kan genereres på andre måter, og dette kan føre til viktig justering av den gjeldende reservoarmodellen. En reservoarmodell som er så nær virkeligheten som mulig er viktig for å kunne optimalisere reservoarets drift og vite hvor nye brønner mest optimalt bør plasseres.

Et negativt forhold som må minimaliseres for en god passiv vanntracer er direkte tap av traceren ved interaksjoner i reservoaret. To eksempler er:

- Irreversibel adsorpsjon: Avhengig av egenskapene til traceren og reservoarmineralene kan man oppleve direkte tap av traceren ved irreversibel sorpsjon.
- Kjemiske reaksjoner eller mikrobielle forhold som bryter ned tracermolekylet

Reservoarmineraler har normalt negativt ladete overflater og en variabel mengde leire som har en kationbytter-effekt. Det er en kjemisk likevekt mellom ioner adsorbert på mineraloverflaten og ioner i løsning. Tracere som er kationer kan bli byttet ut med kationer som allerede er adsorbert på overflaten av mineralene. Siden overflaten er immobil vil tracere som adsorbert bli forsinket i forholdt til injeksjonsvannet, som tidligere nevnt kan denne egenskapen brukes til å måle mineralenes ionebytteregenskaper.<sup>13</sup>

Når en tracer er løselig i både vann og olje vil man i et tofasesystem bestående av vann og olje oppleve at traceren fordeler seg i fasene. En slik tracer kalles en fasepartisjonierende tracer og fordelingen er konstant ved konstante betingelser. Konstanten betegnes med  $D = \text{fordelingsforholdet}$ . Ofte ser man at *partisjonskoeffisient* brukes som betegnelse.<sup>14</sup> Konstanten uttrykkes av den enkle formelen

$$D = \frac{(C_{tr})_o}{(C_{tr})_v}$$

der  $(C_{tr})_o$  er den totale analytiske konsentrasjonen av traceren i oljefasen og  $(C_{tr})_v$  er den totale analytiske konsentrasjonen av traceren i vannfasen. Som oftest antar traceren bare én kjemisk form i reservoaret. Her følger to eksempler:

- For en ideell passiv vanntracer som tritiert vann, HTO blir uttrykket for D:

$$D_{HTO} = \frac{[HTO]_o}{[HTO]_v} \approx 0$$

- For en partisjonerende tracer som for eksempel  $^{14}\text{C}$ -merket isopropanol  $^{14}\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3$ , blir uttrykket for D tilsvarende:

$$D_{^{14}\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3} = \frac{[^{14}\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3]_o}{[^{14}\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3]_v} > 0$$

For en del partisjonerende radiomerket tracere som er basert på organiske syrer, for eksempel generelt uttrykt  $\text{R}-^{14}\text{COOH}$ , kan både den protonerte og den uprotonerte formen forekomme i reservoarvæskene. Den ikke-ladete protonerte formen vil fordele seg til oljefasen og stå i likevekt med både den uprotonerte og den protonerte formen i vannfasen. Uttrykket for D blir da:

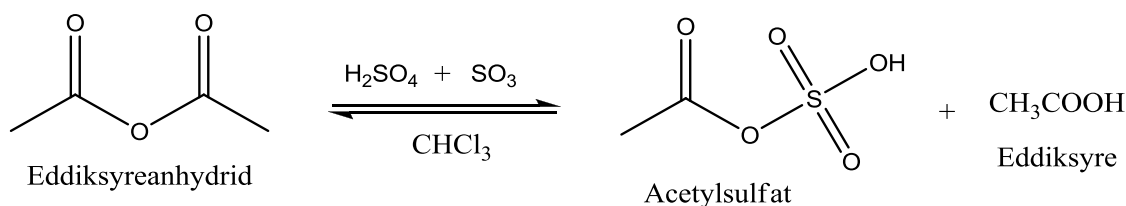
$$D_{\text{R}-^{14}\text{COOH}} = \frac{[\text{R}-^{14}\text{COOH}]_o}{[\text{R}-^{14}\text{COO}^-]_v + [\text{R}-^{14}\text{COOH}]_v} > 0$$

Oljen i et reservoar som er ved residuell oljemetning, vil være tilnærmet i ro. Det oppstår en likevekt mellom traceren i vann og olje. Når traceren er i vann beveger den seg med hastigheten til vann og når den er i olje beveger den seg ikke. Hvor mye en partisjonerende tracer blir hengende etter avhenger av tiden den er i oljefasen. Denne egenskapen utnyttes for å bestemme residuell oljemetning i et reservoar. Den bestemmes med å bruke en partisjonerende tracer og en ideell tracer som kun følger vannfasen samtidig. De vil bruke forskjellig tid igjennom reservoaret, og tidsdifferansen mellom masse middelpunktene (se Figur 6) til de respektive produksjonskurvene er proporsjonal med oljemetningen i det vannflømmete volumet.<sup>12</sup>

## 2.4 Syntese av sulfonsyrer

En syntesevei ble bestemt basert på litteraturundersøkelser.<sup>15-19</sup> Mekanismer og reaksjoner gitt nedenfor i dette avsnittet er enten antatt eller fra litteraturen.

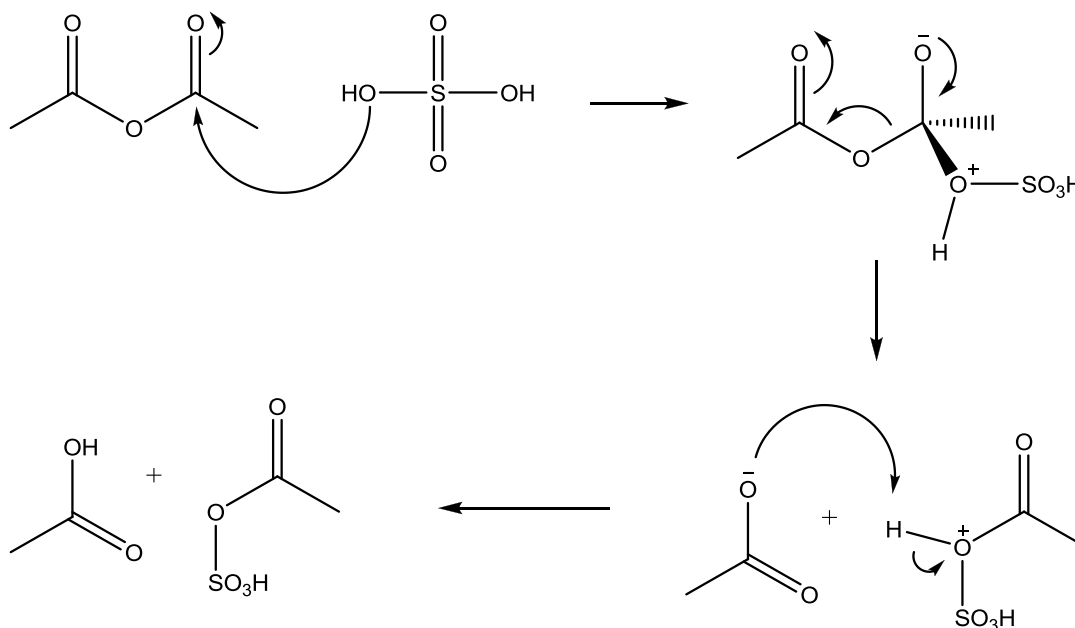
I litteraturen ble acetylsulfat brukt til sulfonering av aromatiske polymerer og alken.<sup>16,17,18</sup> Acetylsulfat kan dannes fra reaksjon mellom eddiksyreanhydrid og rykende svovelsyre under inert atmosfære som vist i Figur 7. Rykende svovelsyre er konsentrert svovelsyre med 20 eller 30 % svoveltrioksid ( $\text{SO}_3$ ). Det er en supersterk syre, som er definert som en syre som er sterkere en 100 % svovelsyre.



**Figur 7 Reaksjon for dannelsen av acetylsulfat.**

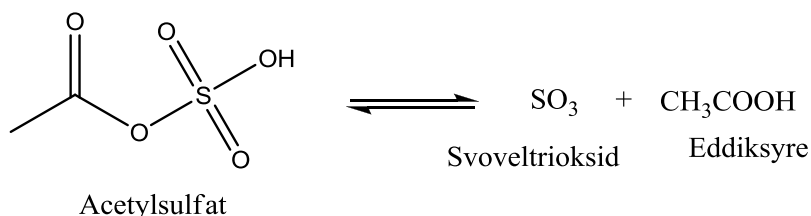
Eddiksyreanhydrid kan reagere med vann og danne eddiksyre. Vann kan kondensere ut fra luft og vil være i små mengder i løsninger. På grunn av denne sidereaksjonen ble det antatt som unødvendig å tørke kloroform før bruk og eddiksyreanhydrid ble ikke holdt under inert atmosfære. Når rykende svovelsyre blir tilsatt er det forhåpentlig ikke noe eller veldig lite vann igjen i løsningen.

Nedenfor i Figur 8 er en antatt mekanisme for dannelsen av acetylsulfat for reaksjonen over i Figur 7. Figuren ikke gitt med absolutt stereokjemi. Her blir det antatt at det er  $\text{H}_2\text{SO}_4$  som reagerer med eddiksyreanhydrid.



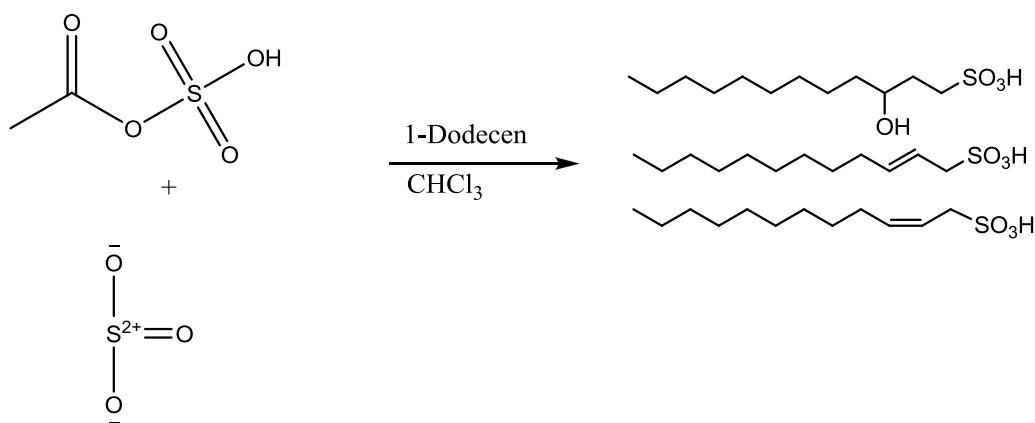
**Figur 8** Antatt mekanisme for dannelse av acetylsulfat og eddiksyre.

Acetylsulfat er i likevekt med svoveltrioksid og eddiksyre som vist i Figur 9. Reaksjonsblandingen vil dermed mest sannsynlig bestå av alle de tre når alkenet tilsettes. Siden det er en likevekt vil det kontinuerlig dannes mer av den reaktanten som reagerer med alkenet.



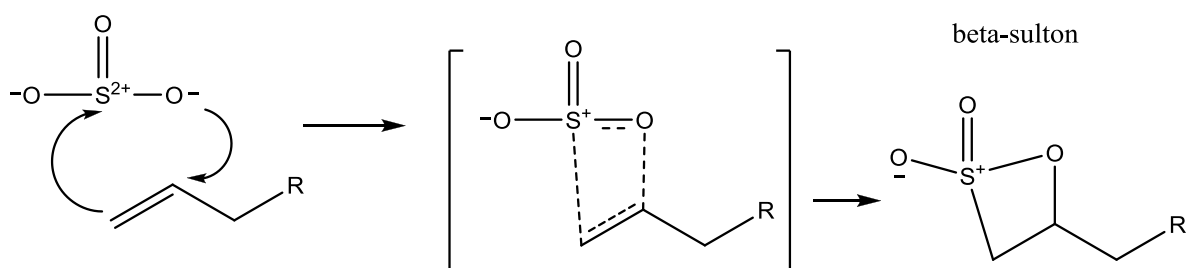
**Figur 9** Likevektsreaksjon til acetylsulfat.

I følge litteraturen kan sulfonering gjøres direkte med rykende svovelsyre, men er mer kontrollert med bruk av acetylsulfat.<sup>16</sup> Både acetylsulfat og svoveltrioksid danner sulfonsyrer ved reaksjon med alken, som vist i Figur 10. For reaksjonen i Figur 10, vil det her bli gitt en mekanisme for acetylsulfat og en for svoveltrioksid ettersom det er uvisst hvilken av de to som reagerer med alkenet eller om de begge danner sulfonsyrer samtidig. Hvis det er svoveltrioksid som er reaktanten vil det dannes kontinuerlig svoveltrioksid fra acetylsulfat etter hvert som det forbrukes siden det er en likevekt, se Figur 9 over.



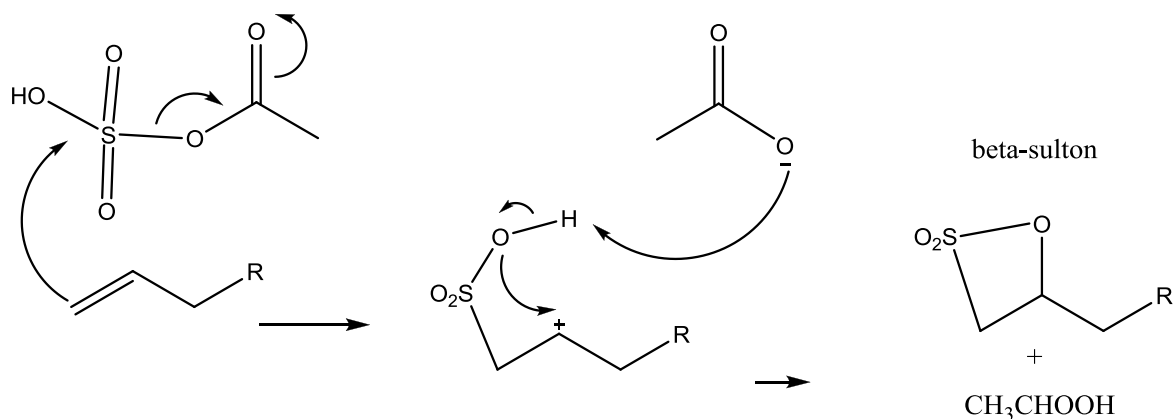
Figur 10 Reaksjon for dannelse av sulfonsyrer.

Alken er nukleofil og vil reagere med elektrofile grupper. I følge litteraturen dannes  $\beta$ -sulton som intermediat.<sup>15,16,19</sup>  $\beta$ -sulton vil under reaksjonsbetingelsene være ustabilt og vil reagere raskt videre til mere stabile sulfonsyrer eller til  $\gamma$ -sulton som vist i Figur 14. For reaksjon mellom svoveltrioksid og alken er det indikasjoner på at reaksjon følger en samlet (eng: concerted) sykloaddisjon som vist i Figur 11.<sup>19</sup> I Figur 11 til Figur 14 er resten av alkyl kjeden gitt med -R og kun den delen av molekylet som deltar i reaksjon er vist i figurene.



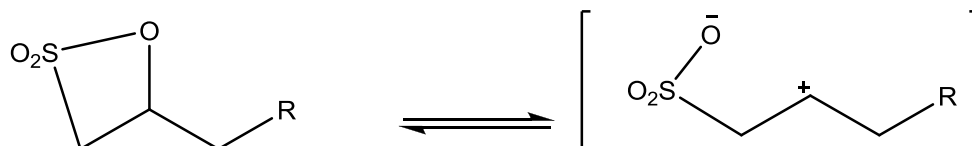
Figur 11 Mekanisme til svoveltrioksid og alken, samlet sykloaddisjon.

Reaksjon med acetylsulfat og alken er antatt å ha en stegvis reaksjon som vist i Figur 12, men den kan også skje med samme type mekanisme som svoveltrioksid. Uten en mekanisme studie er det vanskelig å avgjøre hvilken av de to som er den korrekte.



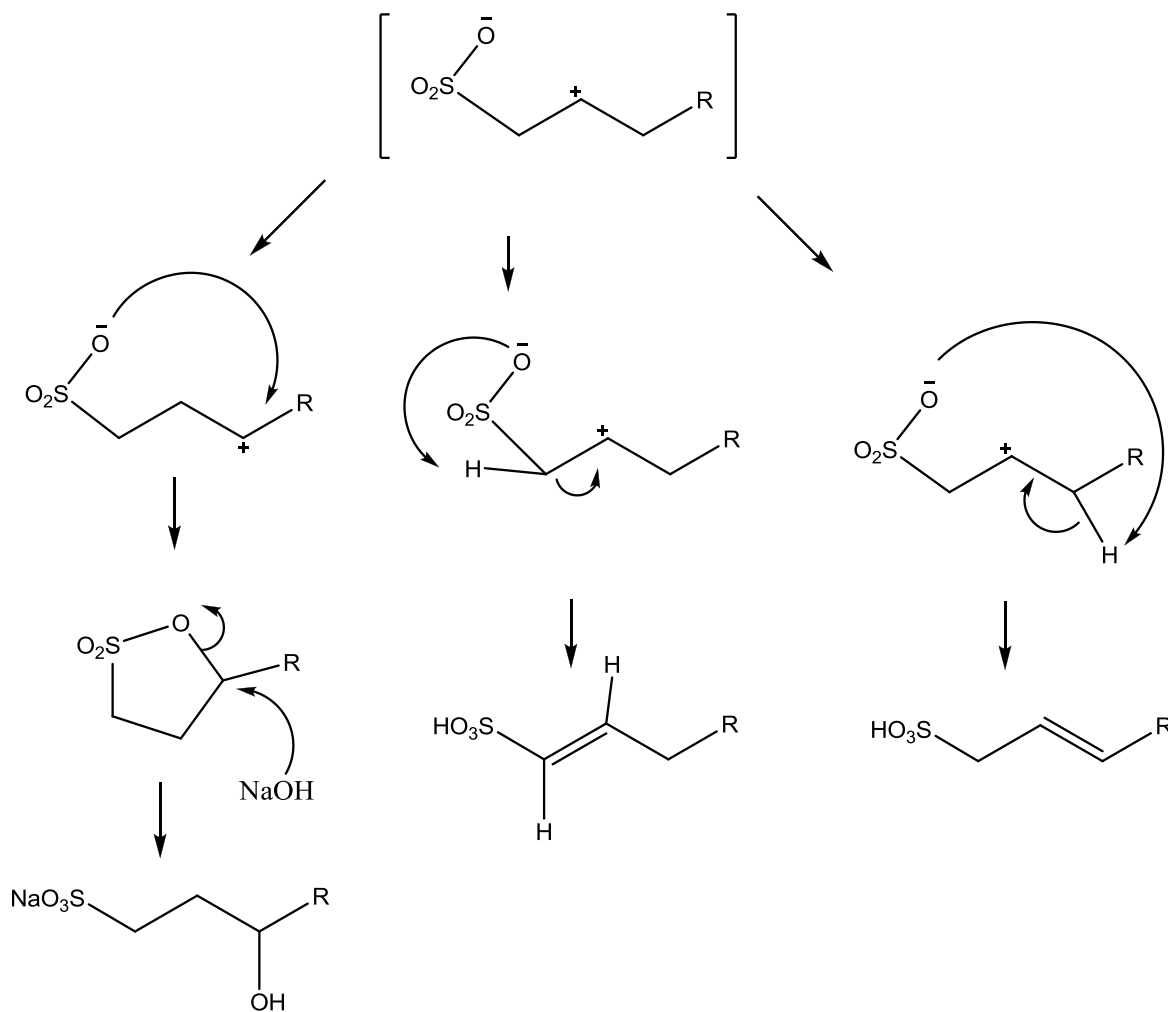
Figur 12 Mekanisme til acetylsulfat og alken, stegvis addisjon.

Som nevnt over er  $\beta$ -sulton ustabil og reagerer raskt videre. Figur 13 viser et antatt intermediat som dannes fra  $\beta$ -sulton.<sup>19</sup> Fra dette intermediatet kan sulfonsyrene som er mål for denne oppgaven dannes.



Figur 13 Intermediat som dannes fra  $\beta$ -sulton.

Ved hydridskift kan hydrogen bytte plass og karbokationen blir flyttet. Slik dannes  $\gamma$ -sulton og når  $\gamma$ -sulton reagerer med en base dannes hydroksy-sulfonsyre. Alken sulfonsyrer dannes fra det samme intermediatet fra  $\beta$ -sulton og alle tre reaksjonene er vist i Figur 14 med antatt mekanisme.



Figur 14 Mekanisme til alle produktene fra  $\beta$ -sulton intermediat.

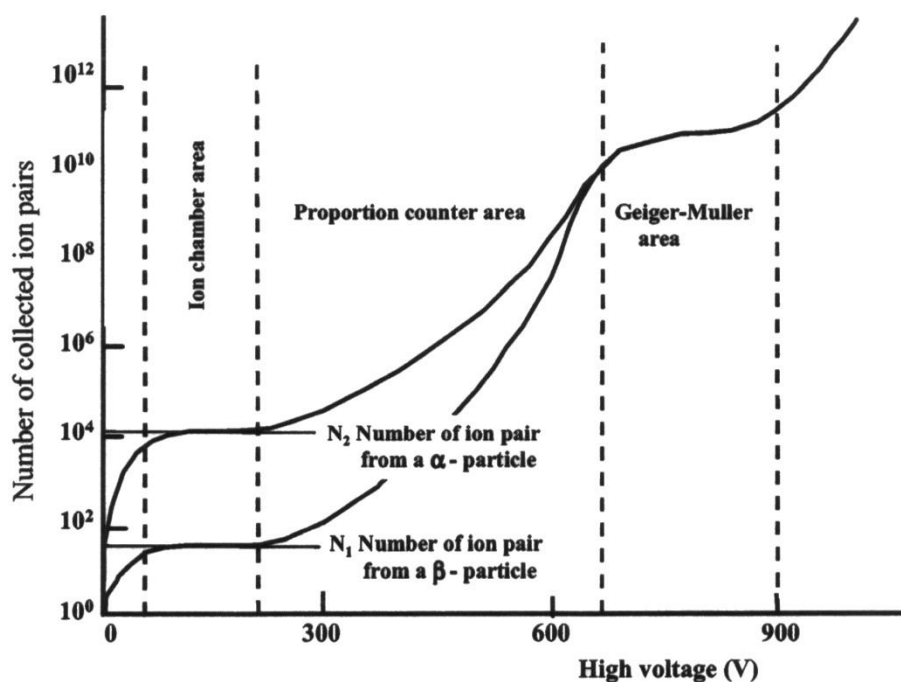
## 2.5 Deteksjon av lav-energetiske beta emittere

### 2.5.1 Gassfylte detektorer

I svært mange detektorer utnyttes strålingens egenskap til å ionisere og eksitere molekyler og atomer for deteksjon av radioaktive nuklider. De fleste detektorene er basert på målinger av enten elektroner, endring i kjemisk tilstand eller fotoner. Gassfylte detektorer er basert på dannelse av ionepar, hvor antall elektroner og positive ioner kan telles.

Når et material blir ionisert blir et stort antall elektroner slått løs. Bindingsenergien til elektronene i ytre skall er rundt 3-6 eV, men siden energioverføringsprosessen er en statistisk prosess trenges det et overskudd av energi. I gjennomsnitt må det 30 eV til for å danne en ionisasjon i de fleste materialer. Energien som ikke brukes til ionisasjon danner eksitasjoner, vibrasjoner og andre atomiske prosesser. Med andre ord så vil en 1 MeV partikkel som avsetter all sin energi i en detektor danne 30 000 frie elektroner, ved primær ionisasjon. Hvis alle de elektronene blir talt på en korrekt måte kan energien, posisjon og retningen til partikkelen bestemmes. I materialer som fungerer som en isolator, som for eksempel en gass, kan elektroner direkte telles. Ved å sette på en høy spenning går det ikke noen strøm igjennom isolatoren. Når stråling danner frie elektroner og positive ioner kan de bevege seg i det elektriske feltet og det dannes en målbar elektrisk strøm. Elektroner beveger seg til den positive elektroden og positive ioner til den negative elektroden.

Funksjon til en gassfylt detektor bestemmes av spenningen mellom elektrodene. Ionekammer, proporsjonalteller og geiger-müller teller er alle sammen gassfylte detektorer basert på det samme prinsippet, men med forskjellig spenning og utforming. Figur 15 under viser antall ionepar som dannes som funksjon av elektrode spenning, i figuren sammenlignes en alfa- og en beta-partikkel. Når det ikke er noen spenning vil ionene og elektronene som dannes rekombinere. Det blir derfor ikke målt noen strøm. Ved lav spenning vil fortsatt de rekombinere, men noen vil bli separert i det elektriske feltet. Strømmen som måles da er mindre enn antall primært dannet ionepar.



Figur 15 Antall samlet ionepar som funksjon av spenning.



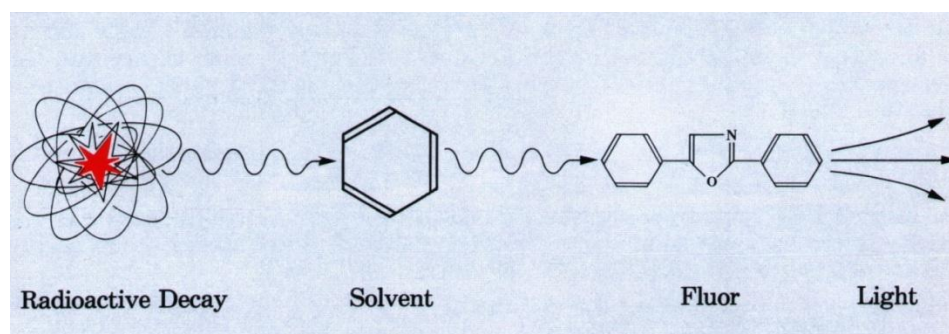
I ionekammer-området er spenningen høy nok til å separere alle ionene og elektronene som dannes. Strømmen som måles er da lik antall primært dannet ionepar. Når spenningen økes enda mer får elektronene som dannes så stor energi at sekundære ionisasjoner oppstår. Strømmen som måles i detektoren da er større enn antall ionepar som dannes. I proporsjonaltelle-området er strømmen som måles proporsjonal med antall primært dannet ionepar. I geiger-müller-området er strømmen som måles ikke avhengig av ionepar dannet ved primær ionisasjon. Pulsen som måles i dette område er like stor uansett energien til partikkelen som vist over i Figur 15.

Ved bruk av proporsjonalteller ved atmosfærisk trykk kan den designes slik at en radioaktiv prøve kan slippes inn i kammeret. Partikler som har en så lav energi at de normalt ikke ville ha kommet igjennom veggen til telleren kan måles da og gir en god telleeffektivitet.<sup>20</sup> På denne måten kan  $^{35}\text{S}$  måles, men da må svovel i sulfonsyrene gjøres om til en gass først.

### 2.5.2 Væskescintillasjonstelling

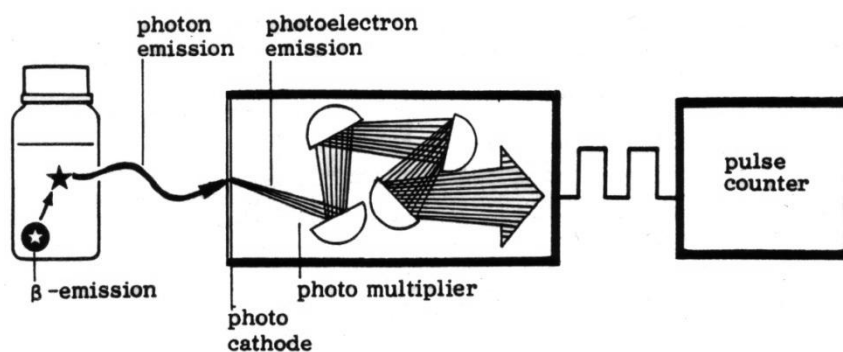
Væskescintillasjonstelling eller eng: Liquid Scintillation Counting (LSC) er en analytisk teknikk hvor radioaktivt materiale blir løst i en væske som er i stand til å konvertere den kinetiske energien til en beta- eller alfa-partikkel til lysenergi. Prøven blir da en del av detektormaterialet. Scintillasjonsvæsken består av et løsemiddel med aromatisk struktur og et scintillasjonsmolekyl ofte kalt "fluor". Hvis scintillasjonsmolekylet avgir fotoner med for kort bølgelengde trenger man en sekundær scintillator som skifter bølgelengden slik at fotonene kan detekteres av et fotomultiplikatorrør.<sup>21</sup>

Når energien til beta- eller alfa-partikkelen blir absorbert av løsemiddelet blir molekylene eksitert. Når disse molekylene deeksiterer blir det sendt ut UV lys. Disse fotonene kan absorberes av scintillasjonsmolekylet. Når scintillasjonsmolekylet deeksiterer til grunntilstanden blir det sendt ut lys i blå/nær UV området. Fotoner i dette bølgelengdeområdet kan detekteres med et fotomultiplikatorrør. Denne energioverføringsprosessen er vist skjematisk i Figur 16 under.<sup>22</sup>



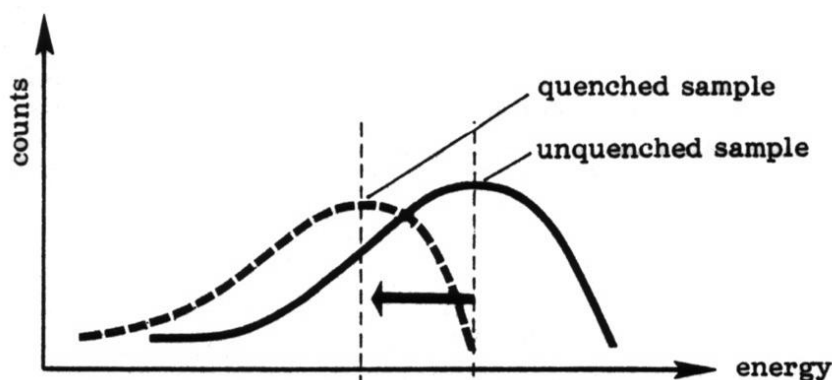
**Figur 16** Energioverføringsprosess i scintillatorblandingen ved væskescintillasjonstelling. Figur hentet fra referanse 22.

Et fotomultiplikatorrør (PM-rør) er en lysdetektor. Figur 17 viser en skisse av hvordan et PM-rør fungerer. Fotoner dannes i scintillasjonsvæsken som beskrevet over og treffer PM-røret. Det består av en fotokatode som konverterer fotoner til elektroner. Antall elektroner blir forsterket gjennom et høyspenningsfelt mellom en rekke dynoder til de treffer en anode. Elektroner som treffer anoden gir en puls som er proporsjonal med antall fotoner som igjen er proporsjonal med energien avsatt i detektormaterialet.



Figur 17 Skisse av deteksjonsprosessen med prinsippet for fotomultiplikator rør. Figur hentet referanse 23.

Quenching oppstår når det utsendte lyset hindres i å nå fotomultiplikatoren eller når overføring av eksitasjonsenergien mellom løsemiddelet og scintillasjonsmolekylet blir hindret.<sup>23</sup> Dette reduserer telleeffektiviteten og gir et skift i beta-energispektret mot venstre til lavere energi. Figur 18 viser dette i en prinsippskisse med et quenched og et unquenched betaspekter.



Figur 18 Quenched og unquenched LSC beta spektrum. Figur hentet fra referanse 23.

Det er tre hovedprosesser som kan fører til quenching:<sup>22</sup>

- Fargequenching: Fargede løsninger kan absorbere deler av bølglengdeområdet til lyset som sendes ut fra scintillasjonsmolekylet. Dette reduserer da intensiteten på lyset som når PM-røret.
- Kjemisk quenching: Noen forbindelser som kan være i prøven kan hindre energioverføringen mellom løsemiddelet og scintillasjonsmolekylet. Disse molekylene absorberer energien og frigjør den som varme eller som fotoner med en bølglengde som ikke registreres av PM-røret.
- Fysisk quenching: Faste partikler, filterpapir o.l. kan hindre lys fysisk i å nå PM-røret.

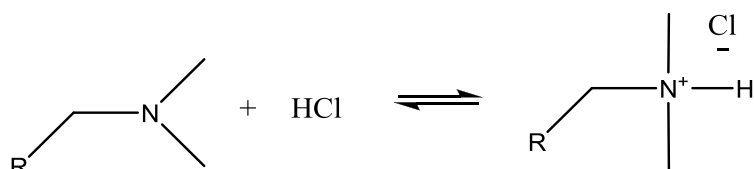
Væskescintillasjonstelling er en sensitiv analysemetode. For  $^{35}\text{S}$  er det vanlig med en telleeffektivitet på nesten > 90-95 %, hvis prøven ikke blir quenched. Sammenlignet med deteksjonsmetoder basert på gassfylte tellere som beskrevet ovenfor, vil preparering av prøver for LSC være mindre arbeidskrevende. Denne metoden ble derfor valgt som analysemetode for de radioaktive prøvene.

## 2.6 Kromatografiske metoder

### 2.6.1 Ionebytterkromatografi

I ionebytterkromatografi anvendes en matris av polymer eller silika material med ionebytter egenskaper som stasjonærfase og en vandig løsning av salter, syrer eller baser som mobilfase. Ionebyttere deles ofte inn i kationbyttere og anionbyttere og de deles igjen inn i sterke og svake ionebyttere. Forbindelser som er ioniske eller har en ioniserbar gruppe kan separeres kromatografisk hvis de har forskjellig elektrostatisk tiltrekning til den ladete delen til stasjonærfasen. Anionbyttere har et kovalent bundet kation og et utskiftbart anion, for en kationbytter er det motsatt.<sup>24</sup>

Figur 19 under viser den funksjonelle gruppen på en svak anionbytter i fri base form som reagerer med en syre, i dette eksemplet er saltsyre brukt. Her blir nitrogenet protonert først og får en positiv ladning. Den kan dermed binde til seg anioner, som for eksempel klorid som vist i Figur 19. Nøytrale forbindelser og kationer vil gå rett igjennom en slik kolonne. Andre anioner kan byttes ut med klorid-ionet. Når en base blir brukt som eluent vil ionebyttermaterialet gå tilbake til den frie base formen og anionet følger med eluenten ut av kolonnen.



**Figur 19 Funksjonell gruppe som binder til seg anioner, for en svak anionbytter.**

Matriksen til ionebyttermaterialet kan være basert på polymerer av styren, alifatiske polymerer, polymerer av karbohydrater, silika eller modifisert silika. Kjeder av polymere kan kryssbindes sammen med hjelp av en tverrbinder. For eksempel kan divinylbenzen kryssbinde kjeder med styren sammen. Graden av kryssbinding i et ionebyttermaterial oppgis i prosent. I denne oppgaven ble det benyttet en anionbytter med akrylmatriks, med en kryssbinding på 4 %.

Polymerer med lav kryssbindingsgrad sveller mer enn polymerer med høy kryssbindingsgrad. Graden av svelling er en funksjon av det osmotiske trykket inne i porene som igjen er en funksjon av ionekonsentrasjon. Polymere med lav kryssbindingsgrad har store porer. Ved en stor økning i saltkonsentrasjon i mobilfasen vil det føre til store volumendringer av de svullede partiklene. Kolonnen vil da krympe og de kromatografiske egenskapene blir ødelagt.<sup>24</sup>

Ionebytterkromatografi er en reversibel prosess hvor likevekten påvirkes av konsentrasjon til ioner i løsningen og affiniteten de har til ionebyttermaterialet. For å styre retensjon til forbindelsene kan pH og ionestyrken til mobilfasen varieres. For organiske ioniserbare forbindelser er det vanskelig å forutsi rekkefølgen til forskjellig forbindelser. Men de tre viktigste faktoren som påvirker retensjonsrekkefølgen er syre- og basestyrken, hvor mange ioniserbare grupper og størrelsen på molekylene. Molekylene i denne oppgaven har like mange ioniserbare grupper, omtrent den samme størrelsen på molekylene og omtrent samme syre/base styrke.

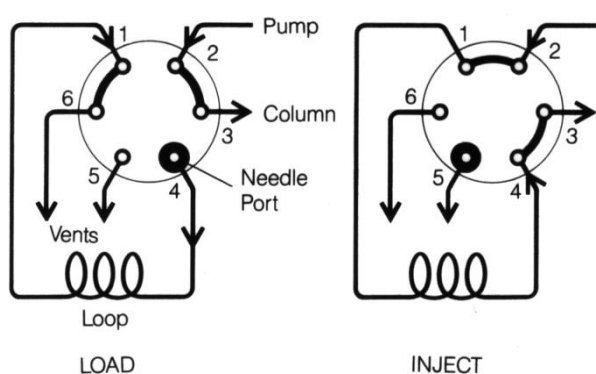
## 2.6.2 HPLC

I HPLC systemet brukt i denne oppgaven blir omvendtfase kromatografi anvendt, med en ikke-polar stasjonærfase og en polar mobilfase av acetonitril – vann blanding. De viktigste interaksjonene mellom stasjonærfasen og analytten er van der Waal krefter. Siden mobilfasen er polar vil polare interaksjoner være av liten betydning. Det vil si at det i hovedsak er størrelsen på den upolare delen av molekylet som har mest effekt på retensjon til molekyler. Forbindelser med den samme funksjonelle gruppen (som sulfonsyrene i denne oppgaven), men forskjellig størrelse, vil bli eluert etter den hydrofobe delen. De som er minst hydrofobe blir eluert først.<sup>25</sup>

Retensjonen til sulfonsyrene kan påvirkes med endringer av mobilfasen. I denne metoden blir det som sagt ovenfor brukt acetonitril - vann mobilfase. Ved å øke mengden acetonitril vil man få en mindre retensjon. Sulfonsyrene påvirkes også av pH. Ved en økning av pH vil retensjon bli mindre. Temperatur kan også påvirke retensjon, en økning i temperatur vil gi mindre retensjon. Temperaturkontroll gjøres med hjelp av kolonneovner, men dette ble sett på som unødvendig i dette systemet.

HPLC-pumpen i dette systemet er en stempelpumpe med to pumpehoder som opererer med konstant volum. I et konstant volum system holdes væskehastigheten konstant i motsetning til når konstant trykk anvendes.

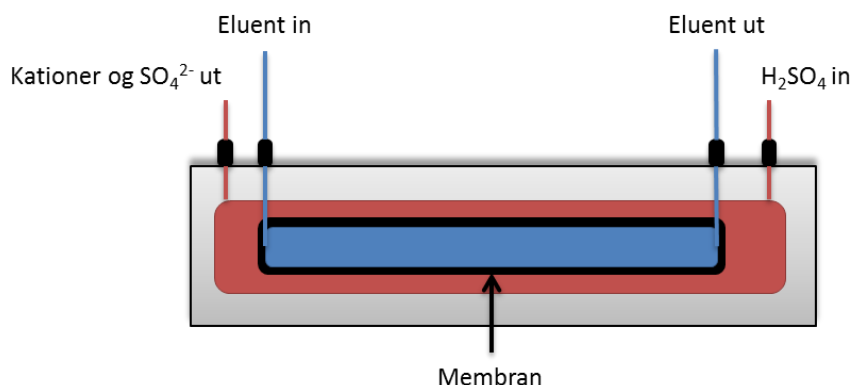
I dette systemet benyttes en seks-ports ventilinjektor med konstant injeksjonsvolum. En prinsippsskisse av injektoren er vist i Figur 20. Når injeksjonsvolumet skal fylles, står injektoren i "load" posisjon som vist til venstre i Figur 20. En prøveveksler med en nedsenkbar kapillær suger opp prøve med hjelp av en peristaltiskpumpe. Injeksjonsvolumet (eng: loop) blir fylt på denne måten og overskuddet går rett til avfallsbeholder. Når prøven skal injiseres på kolonnen skiftes injektoren til posisjon "inject" slik vist til høyre i Figur 20. Da går mobilfasen igjennom injeksjonsvolumet og tar prøven med til kolonne. Systemet programmeres på pumpemodulen. Injektoren er pneumatisk drevet og skifter selv mellom "load" og "inject" posisjonene etter programmet. Systemet er programmert slik at prøveveksleren vasker injektoren med vann etter at prøven er injisert.



Figur 20 En 6-port ventilinjektor til HPLC.

For å senke bakgrunnsstøy på detektoren går eluent fra kolonne til en anion mikromembran suppressor (AMMS) før en ledningsevnedetektor. Poenget med denne suppressoren er å fjerne andre kationer enn  $H^+$  fra eluenten. Dette gjøres med hjelp av svovelsyre. Svovelsyre blir konstant tilført fra en trykkbeholder. Eluenten og svovelsyre strømmer i motsatt retning i igjennom suppressoren og er kun skilt med en membran. En enkel prinsippsskisse av anion mikromembran

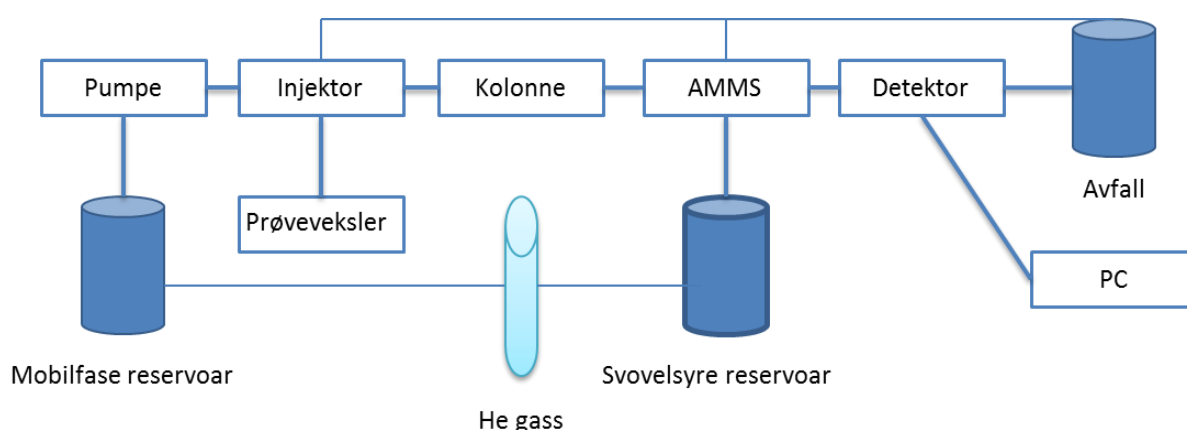
suppressoren er vist under i Figur 21. Kationene i eluenten vil diffundere over membranen og ut i avfall sammen med sulfat. Etter suppressoren går eluenten til detektoren.



**Figur 21 Skisse av en anion mikromembran suppressor.**

En ledningsevnedetektor er basert på den elektriske ledningsevnen til en løsning med ioner når den plasseres mellom to motsatt ladede elektroder. Ioner i løsning gjør at elektrisk strøm beveger seg mellom elektrodene. Ideelt skal ledningsevnen øke lineært når den totale ionekonsentrasjon øker. I virkeligheten blir den begrenset av graden av dissosiasjon, mobiliteten til ionene og formasjon av ionepar i løsningen. Denne typen detektorer er svært temperatur følsomme og kun en liten endring i romtemperaturen kan gi en oscillerende grunnlinje. For å kompensere for dette blir temperaturen i væsken målt etter elektrodene i detektoren. Detektorens mikroprosessor beregner en temperatur kompensasjonsfaktor.

En enkel skisse av hele HPLC-oppsettet for analysene i denne oppgaven er vist i Figur 22. For den preparative separasjon gjelder de samme prinsippene for omvendt fase kromatografi, men i en større skala. Systemet for den preparative separasjon besto kun av pumper, injektor og kolonne. Etter den preparative kolonne ble fraksjoner samlet og analysert.



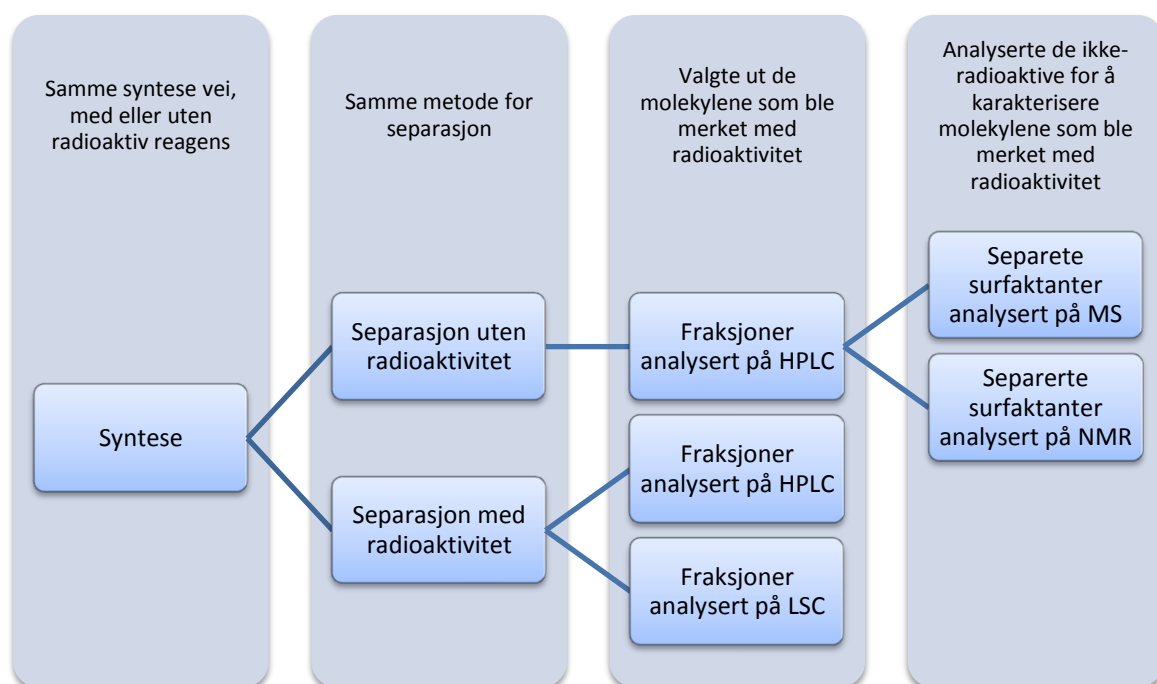
**Figur 22 HPLC oppsett for analysene.**



### 3 Eksperimentelt

Det eksperimentelle arbeidet ble utført som skissert i Figur 23. Syntesen, som beskrevet i *avsnitt 3.1*, ble utført med eller uten  $^{35}\text{S}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . Sulfonsyrene fra synteseblandingen ble forsøkt separert med metoder som beskrevet i *avsnitt 3.2*. Kun separasjon på preparativ kolonne ble gjort med både radioaktivt merkete sulfonsyrer og ikke-radioaktivt merkete sulfonsyrer.

Fraksjoner fra separasjon med radioaktivitet ble analysert både på væskescintillasjon som beskrevet i *avsnitt 3.3.1* og på HPLC som beskrevet i *avsnitt 3.3.2*. Fraksjoner fra separasjon og syntese uten radioaktivitet ble analysert med samme metode på HPLC. De sulfonsyrene som ble merket med  $^{35}\text{S}$  i den radioaktive syntesen ble valgt ut fra den ikke-radioaktive syntesen og karakterisert på NMR og MS som beskrevet i *avsnitt 3.3.3*.



Figur 23 Eksperimentell oversikt.

Med mindre annet er angitt ble type 1 vann fra vannrenseanlegget Milli-Q plus 185 Millipore brukt til mobilfaser, løsninger og til fortykning av prøver. Type 1 vann fra et slikt renseanlegg er definert i *Appendiks C: Nyttig informasjon*. Alle syrer, baser og løsemidler var fra Merck. Reaktanter til syntesen og  $\text{D}_2\text{O}$  ble kjøpt inn fra Sigma-Aldrich.  $^{35}\text{S}\text{-H}_2\text{SO}_4$  ble kjøpt inn fra Perkin Elmer via Nerliens Mezansky med en aktivitetskonsentrasjon av  $^{35}\text{S}$  på 370 MBq/ml. pH ble målt med pH strips fra Merck, pH blir derfor gitt med ca pH verdi.

#### 3.1 Syntese

Under en testsyntese ble det tatt ut prøver til HPLC-analyser ved 30 minutter, 1 time, 1.5 time og etter et døgn for å teste reaksjonshastigheten til syntesen. Siden det ikke var noen markante forskjeller på produktene, ble det antatt at reaksjonshastigheten var kort, - under 30 minutter.

I testsynteser og under utvikling av metoder for analyse og separasjon ble det bruk 7.4 MBq  $^{35}\text{S}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Når en metode var klar ble det utført en syntese med 88.8 MBq  $^{35}\text{S}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  for å framstille surfaktanter med en høyere spesifikk aktivitet som kunne brukes videre i flømmingsforsøkene som beskrevet i *Kapitel 8 Flømmingsforsøk med radioaktivt merket surfaktanter*.

Acetylsulfat ble laget ved å løse et overskudd av eddiksyreanhydrid i kloroform under inert atmosfære ( $\text{N}_2$ ) og med magnetrøring. Løsningen ble kjølt til 0 °C. Derpå ble 1 molekvivalent av rykende svovelsyre (svovelsyre med 20 %  $\text{SO}_3$ ) tilsatt dråpevis. I den radioaktive syntesen ble  $^{35}\text{S}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  tilsatt rett før rykende svovelsyre. Etter 10 minutter ble 1 molekvivalent av 1-dodeken løst i kloroform tilsatt. Etter 20 minutter ble avionisert vann og 1.0 M natriumhydroksid tilsatt til ca pH 10. Kloroform og eddiksyre ble dampet av med rotavapor. Vann ble fjernet med avdamping i avtrekkskap.

## 3.2 Separasjon av synteseblanding

### 3.2.1 Preparativ kolonne

To Waters 501 HPLC pumper koblet til en Luna preparativ kolonne fra Phenomenex ble benyttet for separasjon av produkter i synteseblandingen. Kolonnen var 250 x 21.2 mm og pakket med  $\text{C}_{18}$ -kjeder kjemisk bundet til modifisert silika med partikkelstørrelsen 10  $\mu\text{m}$ . For fullstendig separasjon av sulfonsyrene ble det brukt en mobilfase bestående av 22 % acetonitril i vann med 1 mM LiOH.<sup>26</sup> Mobilfasen ble gjennomboblet med Helium før eksperimentet startet for å fjerne luft. Volumhastigheten til mobilfasen var på 20 ml/min. Injeksjonsvolumet av prøven var på 0.5 mL. Fraksjoner ble samlet over et minutt hver, så en fraksjon ble dermed 20 mL. Etter bruk ble kolonnen skylt med en mobilfase på 50 % acetonitril.

### 3.2.2 Ionebytterkolonne

En kolonne med ionebyttermaterialet, AG 4-X4 Resin 100-200 mesh i fri base form fra Bio-Rad laboratories ble preparert. Kolonnen ble pakket med 2.0188g av ionebyttermaterialet i en glasskolonne med en ventil. Kolonne fikk svelle i vann noen minutter. En manuell pumpe ble brukt for å skape trykk. Kolonnen ble så skylt med en løsning av 10 mM  $\text{CH}_3\text{COOH}$  før synteseblandingen ble satt på kolonnen. Synteseblandingen (0.10 g) ble løst i 10 mM  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Prøven ble satt på kolonne og forskjellige elueringer ble utført som beskrevet under i *Kapitel 4 Resultater*. Alle elueringene ble analysert på HPLC og væskescintillasjon.

## 3.3 Analyser

### 3.3.1 Analyser av radioaktive prøver med væskescintillasjon

LSC analyseinstrumentet som ble brukt for radioaktive prøver var en Tri-carb 2300TR fra Packard. Scintillasjonsvæsken som ble brukt var Ultima gold™ XR fra PerkinElmer. Energiområdet 0-200 keV ble innstilt for å detektere  $^{35}\text{S}$ -aktivitet.

Telleprøver fra ionebyttereksperimentet ble analysert med 10 mL scintillasjonsvæske og 0.100 mL prøve. Telletiden var satt til 5 minutter. Fraksjoner fra separasjon med preparativ kolonne ble analysert i 5 mL scintillasjonsvæske og 0.100 mL prøve. Telletiden var 5 minutter, men hvis den



relative usikkerheten i telletallet definert som  $2\sigma$  ble under 0.50 % før den forhandsdefinerte telletiden, ble tellingen stoppet fordi telleusikkerheten da var tilstrekkelig lav.

### 3.3.2 Kvalitative analyser av sulfonsyrer

Dionex DX-300 Series Chromatography Systems med HPLC pumpe, anion mikromembran suppressor II og ledningsevnedetektor ble bruk til analyse av reaksjonsløsninger og fraksjoner fra separasjon. Prøvene ble injisert via en Gilson model 222 prøveveksler. Injektoren var en Rheodyne 9126, 6-ports ventilinjektor med et injeksjonsvolum på 20  $\mu\text{L}$ . Brukte en Waters Spherisorb kolonne fra HiChrom pakket med material av  $\text{C}_{18}$ -kjeder kjemisk bundet til modifisert silika med partikkelstørrelse 10  $\mu\text{m}$ . Kolonnen var 25 cm og 4.6 mm i indre diameter. Mobilfasen for analysene var på 17 % acetonitril i vann med 2 mM LiOH.<sup>26</sup> Volumhastigheten til mobilfasen var på 1.0 mL/min. Når det ble byttet til en ny kolonne av samme type måtte mobilfasen økes til 20 % acetonitril i vann med 2 mM LiOH, se *Kapitel 5 Diskusjon*. Mobilfasen ble gjennomboblet med He gass før analysene ble startet og under hele analysen. Mikromembran suppressoren ble konstant tilført svovelsyre med konsentrasjon 25 mM.

Råproduktet fra syntesen ble fortynnet 5000 ganger før analyse på HPLC. Prøver fra ionebyttereksperimentet ble fortynnet 200 ganger. Fraksjoner fra separasjon med preparativ kolonne ble fortynnet 10 ganger før de ble analysert. En standard prøve fra synteseblanding ble analysert for hver 15. prøve.

### 3.3.3 Karakterisering av sulfonsyrer

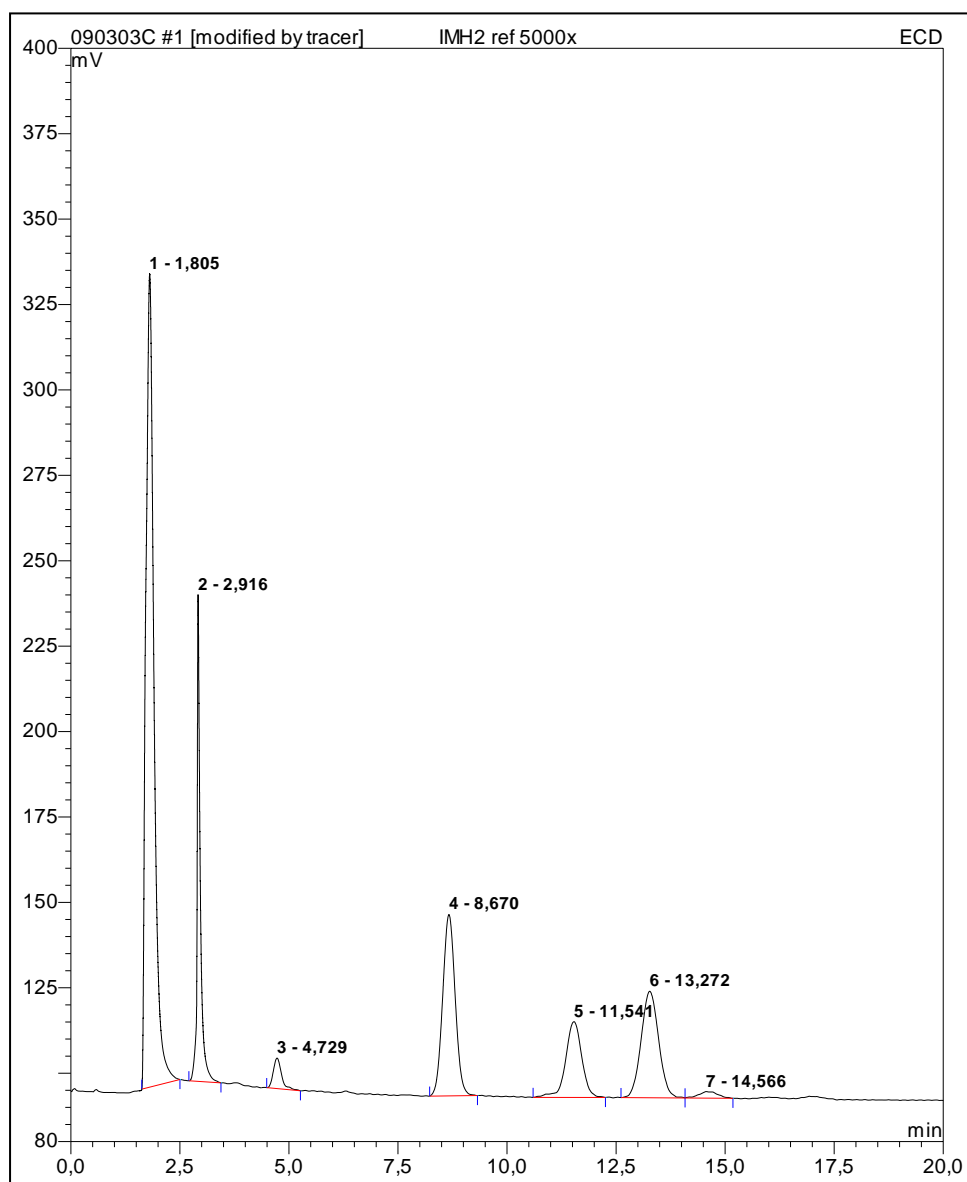
Karakterisering av sulfonsyrene ble gjort med NMR og MS. NMR-spektroskopi ble utført på instrument Bruker DPX200 på 200 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR). Prøver ble analysert i  $\text{D}_2\text{O}$  som innhold 0.05 wt % TSP- $\text{D}_4$  (3-(trimetylsilyl)propionic-2,2,3,3- $\text{d}_4$  syre). Kjemiske skiftverdier er gitt i ppm relativt til TSP topp (0.0 ppm for  $^1\text{H}$ -NMR). MS ble utført på et Waters Micromass QTOF 2 W spektrometer, med elektropray som ionisasjonsteknikk.



## 4 Resultater

### 4.1 Syntese og separasjon på preparativ kolonne

Figur 24 viser et HPLC spektrum av synteseblandingen, hvor topp 3 til 7 er produkter dannet i syntesen. Tabell 1 gir en oversikt av hva de forskjellige toppene i spekteret er. Resultater fra karakterisering av disse produktene er gitt i *avsnitt 4.2*. På grunn av for små mengder var det ikke mulig å analysere nummer 3 på NMR og MS. For at det ikke skal være noen tvil om hvilken av sulfonsyrene som det er snakk om, blir de i resten av oppgaven referert til toppnumrene som er gitt i Figur 24.



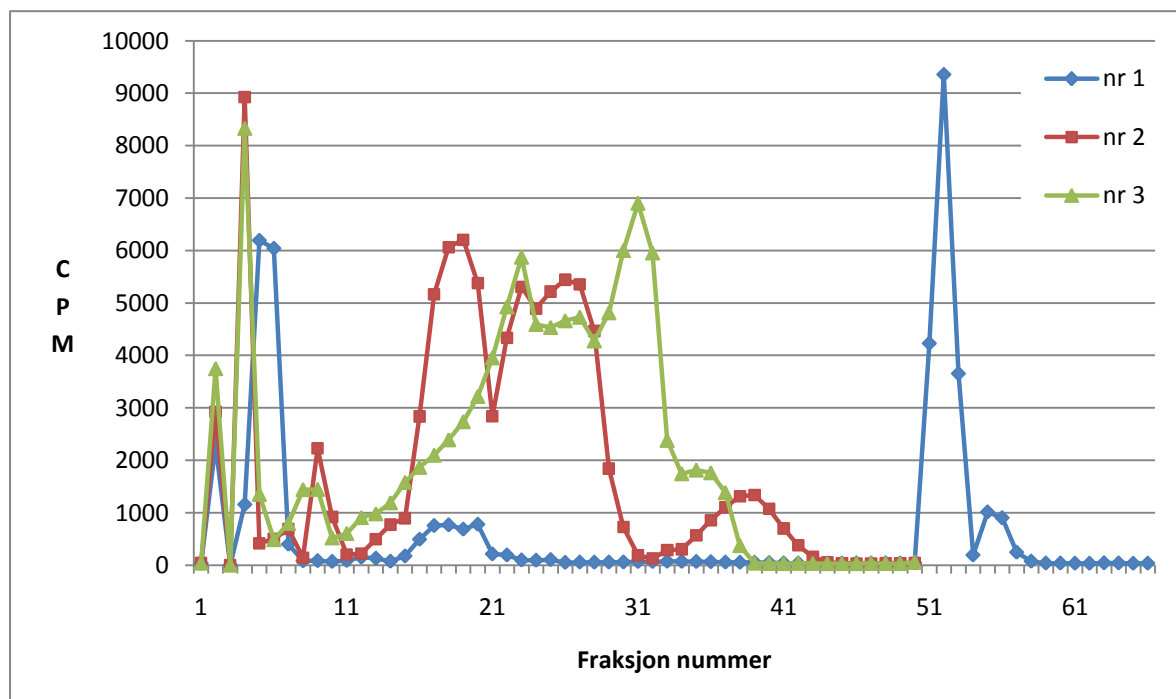
Figur 24 HPLC spektrum fra syntese.

Tabell 1 Forbindelser i HPLC spekter i Figur 24.

Topp	Tid	Karakterisert	Antatt
1	1.805		Ureagert sulfat
2	2.916		
3	4.729		Figur 33 (se Diskusjon)
4	8.670	Figur 28 3-hydroksy-dodekan-1-sulfonsyre	
5	11.541	Figur 29 Cis-2-dodeken-1-sulfonsyre	
6	13.272	Figur 30 Trans-2-dodeken-1-sulfonsyre	
7	14.566	Figur 31 E-1-dodeken-1-sulfonsyre	

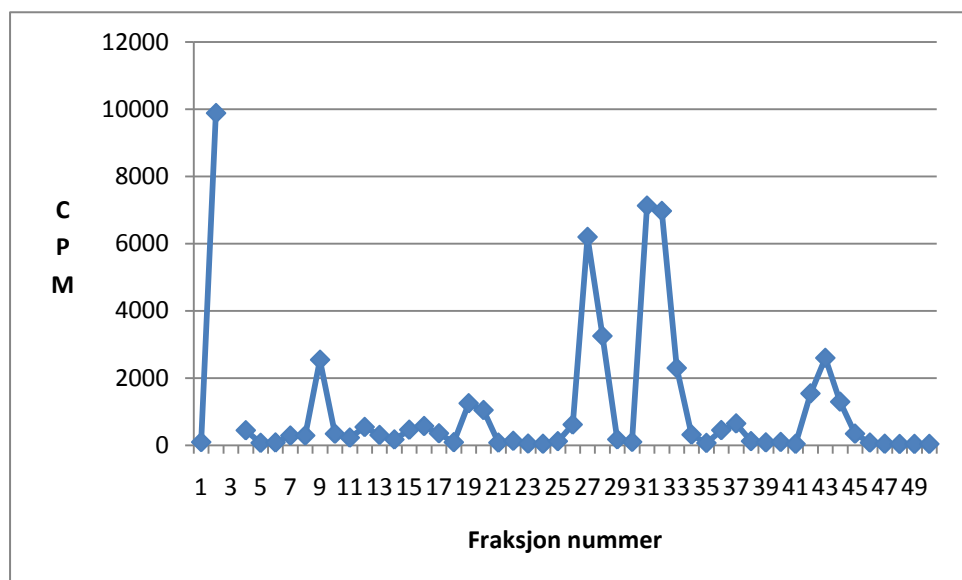
Sulfonsyrene ble separert på preparativ kolonne og fraksjonene analysert med væskescintillasjon og HPLC. Resultater fra de to analysemetodene ble sammenlignet for bestemmelse av hvilken sulfonsyre som var i hvilken fraksjon og av relativ aktivitet. Figur 25 viser de tre første forsøkene på en separasjon. Fraksjon nr. 3 er fjernet på grunn av høy verdi, - se *Appendiks B4* for rådata.

I den første separasjon, blå linje i Figur 25, ble det bruk en mobilfase på 17 % acetonitril med 2 mM LiOH i de første 50 fraksjonene. Når de var analysert var konklusjonene at alle sulfonsyrene fortsatt var på den preparative kolonnen. For å få dem av kolonnen ble det bestemt å endre mobilfasen til 25 % acetonitril med 2 mM LiOH og øke fraksjonsvolumet til 100 mL. Den andre separasjon, rød linje i Figur 25, ble det brukt 25 % acetonitril med 1 mM LiOH. I den tredje ble mobilfasen endret til 22 % acetonitril med 2 mM LiOH, grønn linje i Figur 25.

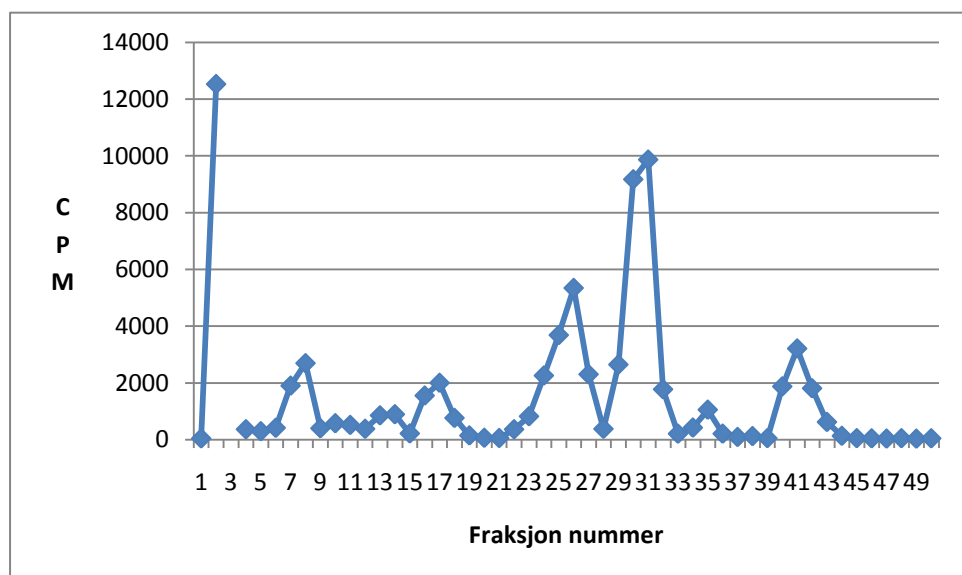


Figur 25 Tre forsøk på separasjon av sulfonsyrene, unntatt fraksjon nr. 3.

Resultatet fra separasjonene hvor alle sulfonsyrene ble separert er vist i Figur 26 og Figur 27, separasjon ble utført som beskrevet i *avsnitt 3.2.1*. Fraksjon nr. 3 er fjernet i begge plottene på grunn av høy verdi, - se *Appendiks B4* for rådata. I den andre separasjon (Figur 27) ble det forsøk å øke aktivitetmengden. Fraksjoner fra de to separasjonene ble brukt videre som beskrevet i *Kapitel 8 Flømmingsforsøk med radioaktivt merket surfaktanter*. HPLC spekter for fraksjoner som ble brukt videre er gitt i *Appendiks B1*.



**Figur 26** Første suksessfulle separasjon av sulfonsyrer, unntatt fraksjon nr. 3.



**Figur 27** Andre suksessfulle separasjon av sulfonsyrer, unntatt fraksjon nr. 3.

Tabell 2 gir en oversikt av HPLC-resultatene for fraksjoner i Figur 26 og Figur 27. HPLC-resultatene under er gitt med fraksjonsnummer fra separasjoner. Innholdet er relatert til toppnummeret i Figur 24.

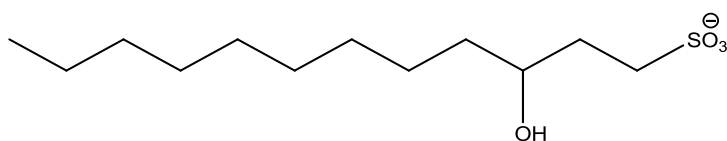
Tabell 2 Resultat fra HPLC analyser av fraksjoner fra separasjon i Figur 26 og Figur 27.

Første separasjon Figur 26		Andre separasjon Figur 27
Fraksjon	Topp nr.	Fraksjon
8-10	3	7,8
19,20	4	16-18
26-28	5	24-27
31-33	6	29-32
42-44	7	40-42

## 4.2 Karakterisering

Samme metode for syntese og separasjon ble utført uten  $^{35}\text{S-H}_2\text{SO}_4$ . Etter analyse på HPLC ble fraksjoner slått sammen og analysert på NMR og MS.

$^1\text{H-NMR}$ -spektrene for produktene under er gitt i *Appendiks B3* fra Figur 57 til Figur 60. MS spektrene er gitt i *Appendiks B2* fra Figur 52 til Figur 55. En oppsummering av de eksperimentelle resultatene for karakterisering er gitt for hver av sulfonsyrene under. HPLC-resultatene under er gitt med innholdet relatert til toppnummeret i Figur 24.

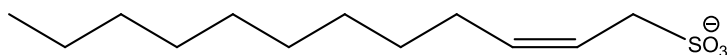


Figur 28 3-hydroksy-dodekan-1-sulfonsyre.

**HPLC:** Fraksjoner innholdt topp nr. 4 i Figur 24.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 200MHz):  
 $\delta$  4.16-4.00 (m, 1H), 3.08-3.02 (t, 2H), 1.58 (m, 2H), 1.29 (m, 16H), 0.86 (t, 3H).

**MS** (ESI i  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $m/z$ :  
 265.1 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S}$ , 100).

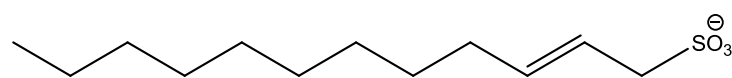


Figur 29 Cis-2-dodeken-1-sulfonsyre.

**HPLC:** Fraksjoner innholdt topp nr 5 i Figur 24.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 200MHz):  
 $\delta$  5.81 (m, 1H), 5.55 (m, 1H), 3.74 (d, 2H), 2.10 (q, 2H), 1.29 (m, 14H), 0.86 (t, 3H).

**MS** (ESI i  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $m/z$ :  
 247.1 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{S}$ , 100).



Figur 30 Trans-2-dodeken-1-sulfonsyre.

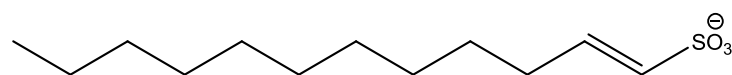
**HPLC:** Fraksjoner innholdt topp nr. 6 i Figur 24.

**<sup>1</sup>H-NMR** (D<sub>2</sub>O, 200MHz):

δ 5.80 (m, 1H, *J*=15.4 Hz), 5.57 (m, 1H, *J*=15.3 Hz), 3.59 (d, 2H), 2.11 (q, 2H), 1.28 (m, 14H), 0.86 (t, 3H).

**MS** (ESI i CH<sub>3</sub>CN) *m/z*:

247.1 (M<sup>+</sup>-C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>S, 100).



Figur 31 E-1-dodeken-1-sulfonsyre.

**HPLC:** Fraksjoner innholdt topp nr. 7 i Figur 24.

**<sup>1</sup>H-NMR** (D<sub>2</sub>O, 200MHz):

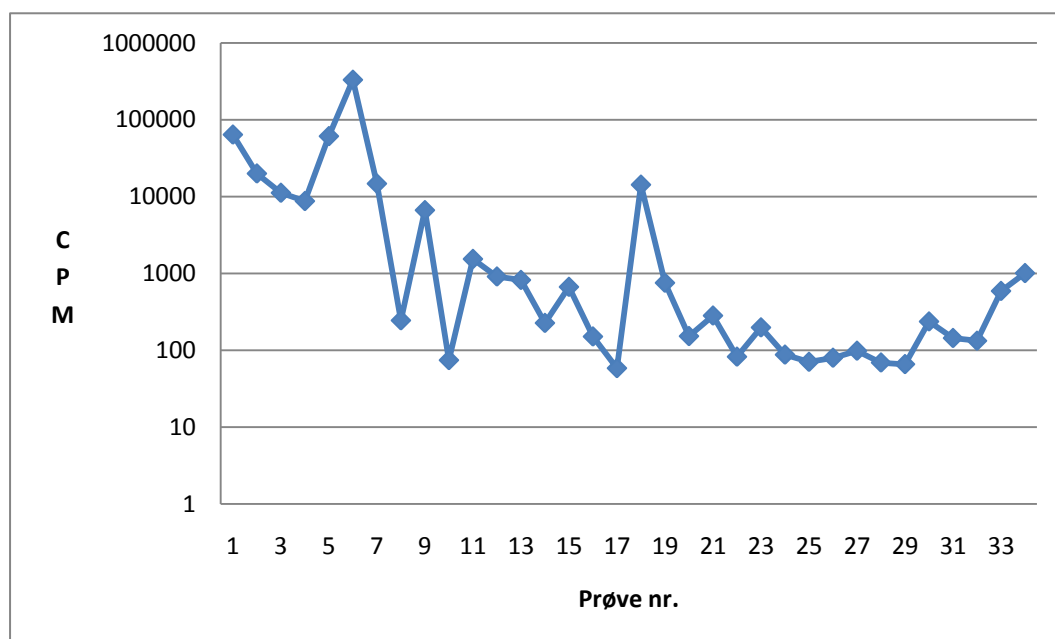
δ 6.54 (m, 1H, *J*=14 Hz), 6.35 (d, 1H, *J*=15 Hz), 2.21 (q, 2H), 1.29 (m, 16H), 0.86 (t, 3H).

**MS** (ESI i CH<sub>3</sub>CN) *m/z*:

247.1 (M<sup>+</sup>-C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>S, 100).

### 4.3 Ionebyttereksperimentet

Figur 32 viser tellehastigheten for hver prøve fra ionebyttereksperimentet. Alle prøvene ble analysert på HPLC som beskrevet tidligere. Ingen av produktene var i prøvene, kun signal ved retensjonstiden som er antatt å være ureagert sulfat. På grunn av store variasjoner i tellehastighet er Figur 32 gitt med log skala på y-aksen.



Figur 32 Tellehastighet for hver prøve, Y aksen i log skala.

Tabell 3 viser konsentrasjon på mobilfasen som ble brukt til eluering og volumet som ble samlet opp for hver eluering. Den siste kolonnen er resultater fra analyse med LSC for ionebyttereksperimentet.

**Tabell 3 Resultater fra ionebytte eksperiment.**

Prøve nr.	Mobilfase	C (M)	V (mL)	CPM
1	CH <sub>3</sub> COOH	0.01	40	64022
2	NH <sub>4</sub> Ac	0.01	40	19943
3	NH <sub>3</sub>	0.01	40	11178
4	NH <sub>3</sub>	0.01	20	8723
5	NH <sub>3</sub>	0.1	40	61097
6	NH <sub>3</sub>	1.0	20	331282
7	HCl	0.01	60	14733
8	CH <sub>3</sub> COOH	0.01	60	244
9	CH <sub>3</sub> COOH	0.01	60	6638
10	CH <sub>3</sub> COOH	0.01	60	74
11	NH <sub>4</sub> Ac	0.01	80	1537
12	NH <sub>4</sub> Ac	0.01	80	908
13	NH <sub>4</sub> Ac	0.01	60	818
14	CH <sub>3</sub> COOH	1.0	50	226
15	NH <sub>3</sub>	0.1	50	665
16	NH <sub>3</sub>	0.1	50	150
17	NH <sub>3</sub>	0.1	50	58
18	NH <sub>3</sub>	1.0	50	14258
19	NH <sub>3</sub>	1.0	50	752
20	NH <sub>3</sub>	1.0	50	152
21	NH <sub>3</sub>	1.0	50	281
22	NH <sub>3</sub>	1.0	50	82
23	NH <sub>3</sub>	1.0	50	197
24	NH <sub>3</sub>	1.0	50	87
25	NH <sub>3</sub>	1.0	50	70
26	NH <sub>3</sub>	1.0	50	79
27	NH <sub>3</sub>	2.0	50	98
28	NH <sub>3</sub>	2.0	50	69
29	NH <sub>3</sub>	2.0	50	66
30	NaOH	1.0	50	236
31	NaOH	1.0	50	144
32	NaOH	1.0	50	132
33	etanol og NaOH	(pH 10)	50	589
34	etanol og NaOH	(pH 10)	50	1006

Anionbytttermaterialet ble tilslutt analysert med væskescintillasjonstelling. Kun telling på bakgrunnsnivå ble registrert.



## 5 Diskusjon

### 5.1 Syntesen

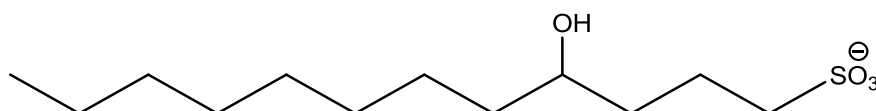
Resultatene i Figur 26 og Figur 27 i *avsnitt 4.1* kan indikere at det er små mengder med andre biprodukter enn de som er nevnt hittil i oppgaven. Analyser av de fraksjonene på HPLC ga ikke noen signaler over deteksjonsgrensen. Så det ble antatt at de enten var produsert i svært små mengder eller var nøytrale forbindelse merket med  $^{35}\text{S}$ .

I litteraturen blir det oppgitt at det dannes  $\gamma$ -sulton og  $\delta$ -sulton som et av de mer betydningsfulle biproduktene ved sulfonering med svoveltrioksid og ved sulfonering med acetylsulfat. I karakteriseringen utført i denne oppgaven ble det ikke oppdaget noen sultoner. Ingen av de tidligere rapporterte sulfoneringene brukte rykende svovelsyre og eddiksyreanhydrid som reaktanter, men dette vil kun endre forholdet mellom acetylsulfat og svoveltrioksid. Reaksjonen vil mest sannsynlig følge den samme mekanismen, men kanskje gi et annet forholde mellom produktene. Det vil si at  $\gamma$ -sulton og  $\delta$ -sulton var forventet blant biproduktene.

Basert på en evaluering av polariteten til hydrokso-sulfonsyrer, alkensulfonsyrer og sultoner var det forventet at sultoner skulle ha lengre retensjon enn alkensulfonsyrene på den preparative kolonne. En økning i tellehastighet var derfor forventet etter den siste alkensulfonsyren i separasjonene vist tidligere i Figur 26 og Figur 27 i *Kapitel 4 Resultater*. Det ble ikke sett og det ble derfor konkluderte med at synteseblandingen ikke innholdt sultoner. At synteseblandingen ikke innholdt sultoner var et uventet resultat. En forklaring til dette kan være at alt av sultoner reagerer med base og blir til hydrokso-sulfonsyrer.

For toppnummer 3 i HPLC spektrumet i Figur 24 er  $^1\text{H}$ -NMR resultatet gitt i *Appendiks B3*, Figur 56. Det var for små mengder for karakterisering, men ved kjemisk skift verdien 1.29 er det et signal. Ved å sammenligne spektrene til de andre sulfonsyrene er det samme skiftverdi for protonene på alkylkjeden. Det ble derfor antatt at toppnummer 3 også var en sulfonsyre.

Som vist tidligere i *avsnitt 2.4* dannes  $\gamma$ -sulton ved at det skjer et hydridskift i intermediet til  $\beta$ -sulton. På samme måte kan  $\delta$ -sulton dannes og den vil igjen reagere på samme måte med natriumhydroksid. Dette vil føre til to forskjellige hydrokso-sulfonsyrer. Som nevnt i teorien til omvendt fase kromatografi vil elueringsrekkefølgen til molekyler med samme funksjonelle grupper følge regelen om at den minst hydrofobe elueres først og den mest hydrofobe sist. Fra  $\delta$ -sulton dannes 4-hydrokso-dodekan-1-sulfonsyre (se Figur 33 under). Den hydrofobe delen vil være et karbon kortere så den vil være antatt å bli eluert før 3-hydrokso-dodekan-1-sulfonsyre. Ved inspeksjon og analyse av resultatene presentert i *Kapitel 4*, er det mulig at topp 3 i Figur 24 representerer dette molekylet.



**Figur 33 4-hydrokso-dodekan-1-sulfonsyre.**

For sulfonsyren i Figur 29 i *avsnitt 4.2* var det for dårlige signaler for å bestemme koblingskonstanten mellom protonene i dobbelbindingen, men den kunne bestemmes for de to andre alken-

sulfonsyrene. Vanligvis er koblingskonstanten (J) for protoner rundt 10 Hz for cis og rundt 15 Hz trans. Trans isomerer er mere termodynamisk stabile enn cis isomerer og i en syntese som denne vil det dannes mere av trans isomerer. Det er fordi det er fri rotasjon rundt enkelbindingen i intermedietet. Siden koblingskonstanten lå rundt 15 Hz for protonene i dobbelbindingen i 2-dodeken-1-sulfonsyre (Figur 30) og det var mer av denne enn det var av andre isomerer, ble det antatt at de protonene var trans til hverandre. Siden koblingskonstanten var rundt 15 Hz for 1-dodeken-1-sulfonsyre, ble det antatt at de protonene også var trans til hverandre. Dermed ble det antatt at sulfonsyren i Figur 29 var cis-2-dodeken-1-sulfonsyre, Figur 30 var trans-2-dodeken-1-sulfonsyre og Figur 31 E-1-dodeken-1-sulfonsyre. For å være helt sikker burde koblingskonstanten for sulfonsyren som er antatt for å være cis også blitt beregnet, men det kreves da større mengder av sulfonsyren.

## 5.2 Analyser på HPLC

I dette HPLC systemet med ledningsevnedetektor for analysene blir kationene (utenom  $H^+$ ) fjernet og nøytrale forbindelser vil ikke gi noen respons på detektoren. De eneste komponentene som gir respons på detektoren er  $H^+$  og anioner. I HPLC-spekteret i *avsnitt 4.1* (Figur 24) er det kun to andre topper som er antatt å ikke være en sulfonsyre. HPLC-systemet gir en god selektivitet med bruk av anion mikromembran suppressor og ledningsevnedetektor. Sulfonsyrene er i tillegg grunnlinjeseparerte.

Retensjon til sulfonsyrene på den analytiske kolonnen endret seg litt over tid. Endingen ble sett både under lange analyser (mer en 20 timer i strekk), men også over en lengre tidsperiode med gjentatte analyser. Det siste skyldtes slitasje på kolonnen. På grunn av dette ble det valg å kjøre en standardprøve hver 15. prøve under lange analysesekvenser. Hensikten var for å følge med på hvor mye toppene flyttet seg i kromatogrammet i løpet av analysetiden, men også for å ha en sammenligning over tid. Fra gang til gang kan små forskjeller i mobilfasen gi litt forskjellige retensjonstider.

Årsaken til slitasje på kolonnen kan være mobilfasens sammensetning. Kolonnematerialer av silika er ikke anbefalt å brukes ved høyere pH enn 12. Mobilfasen brukt til analysene i dette arbeidet lå på ca pH 12. Dette er i grenseland av hva kolonnematerialet tåler. Siden begge kolonnene ikke var nye, kan de ha vært noe slitt fra tidligere bruk.

En av feilkildene til mobilfasene er likevekten mellom  $CO_2$  i luften og vann.  $CO_2$  kan bli tatt opp av vann på grunn av karbonatlikevekten (se *Appendiks C: Nyttig informasjon*). Dette påvirker ikke bare pH til løsningen som igjen påvirker retensjonstiden til sulfonsyrene, men også signalet på ledningsevnedetektoren. På grunn av dette ble ny mobilfase laget hver dag og stamløsningen med LiOH ble oppbevart kjølig. Avlesningsfeil ved tillaging av mobilfaser er også en av feilkildene til mobilfasen. Dette vil kunne påvirke retensjon av sulfonsyrene i både analysene og separasjon på preparativ kolonne.

### 5.3 Analyser på LSC

Siden det kun er  $^{35}\text{S}$  bruk i syntesen er det ingen andre radionuklider som kan interferere på væskescintillasjon, men  $^3\text{H}$  og  $^{14}\text{C}$  er to nuklider som blir brukt på samme laboratorium. De sender ut beta-partikler med en  $\beta_{\text{max}}$  på 18.6 keV og  $\beta_{\text{max}}$  på 156 keV. Energiområdet 0-200 keV ble innstilt for å detektere  $^{35}\text{S}$ -aktivitet. En eventuell kontaminasjon av felles utstyr med  $^3\text{H}$  og  $^{14}\text{C}$  kan føre til en respons som blir antatt å være  $^{35}\text{S}$ , men en slik kontaminasjon er ikke veldig sannsynlig. Ved en kontaminasjon med  $^3\text{H}$  vil man kunne skille mellom responsen fra  $^3\text{H}$  fra  $^{35}\text{S}$ , men ved en kontaminasjon med  $^{14}\text{C}$  vil det være en stor overlapp i energien til beta-partikkene.

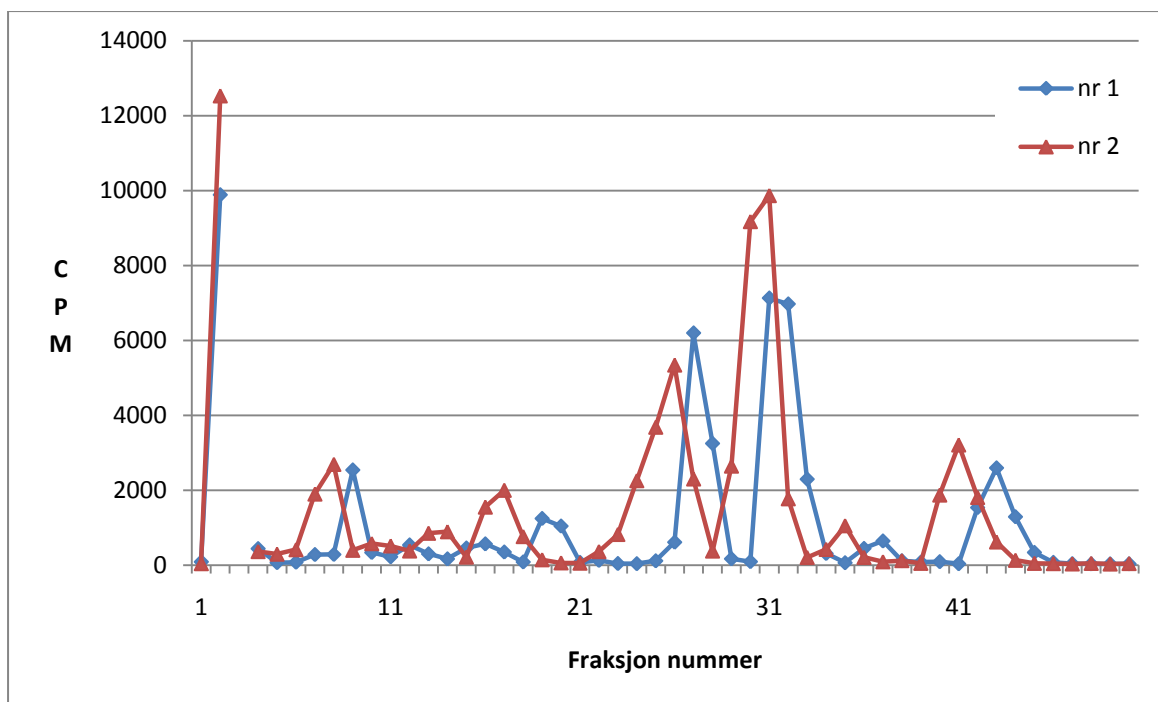
For telleprøver fra separasjon ble det antatt at quenchingen i prøvene var lav på grunn av tellervæsken som ble brukt. Ultima Gold XR har stor prøve kapasitet og en høy quenche motstand. Hvis prøven var quenched vil det være omtrent den samme quenchingen i alle prøvene siden prøvene inneholder den samme mobilfasen og produktene er svært like. Da det kun var nødvendig med relative mengder og ikke absolutte. Ble det avgjort at det var unødvendig å utføre en quencheckorrigerer for hver prøve siden det ble brukt lite prøve i forhold til tellervæske. For telleprøver fra ionebyttereksperimentet ville det være større variasjon i quenchingen på grunn av bruk av forskjellige kjemikalier. Siden sulfonsyrene ble sittende fast på ionebyttermaterialet og det kun var ureagert sulfat i analysene fra HPLC, ble ikke de telleprøvene heller quencheckorrigert.

Bruk av væskescintillasjonstelling som analysemetode for de radioaktive prøvene er en enkel og sensitiv metode, som er mindre arbeidskrevende en bruk av proporsjonalteller ved atmosfærisk trykk. Det er også en sikrere metode. Som tidligere nevnt må prøvene til proporsjonaltelleren være i gassfase. Prøver i denne oppgaven var i væskefase. Det vil være mer arbeid å gjøre svevelet i sulfonsyregruppen til gassfase, men det øker også faren for inhalering av  $^{35}\text{S}$  merket  $\text{SO}_2$  og  $\text{H}_2\text{S}$  (se *Appendiks A: Risikovurdering av mastergradsarbeidet*).

### 5.4 Separasjon med preparativ kolonne

Separasjon på den preparative kolonnen gir rene fraksjoner med separerte surfaktanter, problemet med metoden er kapasiteten til kolonnen. Det begrenser mengden med rent produkt. Det var ikke noe problem for flømmingsforsøkene som beskrevet i *Kapitel 8*, siden  $^{35}\text{S}$  har en lav deteksjonsgrense på væskescintillasjon. For NMR analysene var det derimot for små mengder til en god karakterisering. Med mer av hvert produkt ville det gitt bedre signaler og koblingskonstanten kunne blitt beregnet for den siste alkensulfonsyren som nevnt i *avsnitt 5.1*. Etter gjentatte forsøk på å øke mengden stoff både for en bedre karakterisering på  $^1\text{H}$ -NMR og til  $^{13}\text{C}$ -NMR, ble det konkludert med at en annen separasjon av sulfonsyrene ville være det beste for en god karakterisering av disse produktene.

I Figur 34 er Figur 26 og Figur 27 lagt oppå hverandre for å se reproduserbarheten i separasjonsmetoden. I figuren ser man at sulfonsyrene er separerte, men i den andre separasjon kommer sulfonsyrene litt tidligere. Dette kan komme av flere grunner. Det kan hende kolonnen ikke var godt nok kondisjonert før den andre separasjon, men det kan også komme av små forskjeller i mobilfasen som nevnt over som en av feilkildene til både HPLC analysene og til separasjon.



Figur 34 Reproduserbarhet til separasjon av sulfonsyrene.

## 5.5 Ionebyttereksperimentet

I synteseblandingen var det mye ureagert sulfat, ved å fjerne sulfat fra blandingen kan mer av sulfonsyrene bli satt på den preparative kolonne uten at den ble overbelastet. Hensikten med separasjon på en ionebytterkolonne var å separere sulfat fra sulfonsyrene og hvis det var mulig en separasjon av sulfonsyrene.

Som nevnt i *avsnitt 4.3*, ble signaler som er antatt å være sulfat sett i HPLC analysene, men ikke sulfonsyrene. Det er da to muligheter, sulfonsyrene ble aldri bundet til ionebyttermaterialet eller de er fortsatt var på kolonnen.

Det ble først antatt at siden sulfat hadde festet seg på kolonnen så hadde sulfonsyrene også gjort det. Etter eluering med mobilfasen 1.0 M  $\text{NH}_3$ , var det fortsatt bare sulfat i HPLC-analysene. Det ble antatt at sulfonsyrene fortsatt var bundet til ionebyttermaterialet. Det ble så eluert med mobilfaser av syrer (se Tabell 3) for å prøve å bytte anion på matriksen. Mobilfasen ble så byttet tilbake til  $\text{NH}_3$ , elueringer med base ble fortsatt og konsentrasjon til basen ble økt. Tilslutt ble anionbytttermaterialet målt på LSC.

Det er en liten mulighet for at ionestyrken til løsningen som ble satt på ionebytterkolonnen var så stor at den lokalt overbelastet kolonnen og sulfonsyrene ble eluert tvers igjennom. Hvis det er tilfelle kan enten prøven fortynnes eller mengden med kolonnematerial økes altså en lengre kolonne. En annen mulighet for resultatet sett i *avsnitt 4.3* er at sulfonsyren ble elurt igjennom kolonnen på den ikke ioniserte formen. Da ville den ikke bli bundet til ionebyttermaterialet. Hvis det er tilfelle kan en annen start mobilfase hvor sulfonsyrene er på sulfonat formen være et alternativ.

## 6 Konklusjon

Radiomerkingen av sulfonsyrener som var målet for denne oppgaven ble sett på som vellykket. Syntesen ga de produktene som var mål for oppgaven, men også biprodukter som 1-dodeken-1-sulfonsyre. Noen mindre biprodukter ble også dannet, men ikke karakterisert på grunn av små mengder så som antatt 4-hydrokso-dodekan-1-sulfonsyre. Noe uventet var sulfoner ikke ble sett blant biproduktene.

HPLC-systemet brukt for analyser av synteseblanding og fraksjoner fra separasjon gir en god selektivitet med bruk av anion mikromembran suppressor og ledningsevnedetektor. Bruk av væskescintillasjonstelling som analysemetode for de radioaktive prøvene er en enkel og sensitiv metode.

Separasjon av de radiomerkete sulfonsyrener på den preparative kolonnen ble også sett på som vellykket. Metoden er reproducerbar og gir en god separasjon av sulfonsyrener, med andre ord rene fraksjoner som kan brukes videre til flømmingsforsøk. Denne separasjonsmetoden gir små mengder kjemisk sett. For en bedre karakterisering på NMR er det behov for større mengder av sulfonsyrener og da er metoden som ble valg ikke optimal.

Separasjon på ionebytterkolonnen var ikke like vellykket, men har et potensial som en separasjonsmetode av sulfonsyrer i større mengder. Siden det kun ble utført et eksperiment med ionbyttækromatografi, er det fortsatt mye som kan gjøres for å utvikle en metode. Sannsynligvis ble en feil start mobilfase valgt, siden det kun ble observert sulfat i prøvene fra ionebyttereksperimentet. Kolonnematerialet ble sjekket på LSC og innhold ikke noe  $^{35}\text{S}$ . Det ble derfor konkludert med at sulfonsyrener aldri var blitt bundet til ionebyttermaterialet.



## 7 Videre arbeid

### 7.1 Bedre karakterisering

Som tidligere nevnt var det for små mengder av sulfonsyrene etter separasjon på preparativ kolonne til en god karakterisering på NMR. For en bedre karakterisering på NMR må mengden separerte sulfonsyrer økes. Det kan enten gjøres med en bedre separasjon eller en spesifikk syntese for hver sulfonsyre. Med tanke på karakterisering av sulfonsyrene, burde også den funksjonelle gruppen vært sjekket. Det er kun antatt basert på litteratur at det er  $\text{SO}_3^-$  /  $\text{SO}_3\text{H}$  på molekylene som har blitt syntetisert. Dette kan enkelt sjekkes med en IR-spektroskopi av produktene.

### 7.2 Separasjon med bruk av ionebytterkromatografi

Kun et eksperiment ble utført med ionbytterkromatografi. En separasjon av sulfonsyrer med bruk av ionebytter er en metode som har potensial, men krever utvikling. Som nevnt i *avsnitt 5.5* kan en annen start mobilfase være alt som skal til for en bedre separasjon. Hvis det får sulfonsyrene til å binde seg til ionebyttermaterialet kan muligens sulfonsyrene separeres på en slik kolonne. Hvis løsningen som ble satt på kolonne hadde en for stor ionestyrken, kan en større kolonne være en mulighet. Hvis det siste er tilfelle er det ikke sikkert en separasjon med ionebytterkromatografi er bedre enn separasjonsmetoden utviklet med i denne oppgaven. Siden det da begrenser mengden stoff som kan separeres.

En utvikling av metode vil først bestå i utprøving av forskjellige start mobilfaser for å få sulfonsyrene til å absorberes. Deretter utprøving av forskjellige mobilfaser hvor sulfonsyrene desorberer. Når start og slutt mobilfasen er fastsatt kan justeringer av mobilfasens pH og ionestyrke justeres for å oppnå separasjon av de forskjellige sulfonsyrene.

### 7.3 Videre bruk av radioaktivt merkete surfaktanter

Framstilling av radioaktivt merkete surfaktanter, slik som demonstrert i denne oppgaven, fører til at man har et meget nyttig og sensitivt verktøy for studier av mekanismer der surfaktanter inngår. Dette verktøyet kan brukes både i laboratorie- og feltundersøkelser med mål om å øke oljeutvinningen (EOR).

#### 7.3.1 I laboratorieundersøkelser

Detaljerte utvinningsmekanismer kan studeres videre i laboratorieeksperimenter under simulerte reservoarforhold der man kan kontrollere og variere fysiske parametre som temperatur, trykk, ionesammensetning og pH på vannfasen og ulike typer olje. I *Kapittel 8* er  $\text{CO}_2$  under superkritiske forhold og de radiomerkete surfaktantene fra denne oppgaven studert i et slikt eksperiment. Andre lignende eksperimenter kan utføres for å studere effekten av:

- $\text{CO}_2$  sammen med annen type gass (hydrokarboner eller nitrogen) men der  $\text{CO}_2$  ikke kan oppnå superkritikalitet,
- Ulike surfaktanter i ulike typer porøse media som sandstein og kalkstein
- Fuktningsgrad på reservoarmineralets overflate

- Andre co-injiserte EOR-kjemikalier
- Polymerer av ulik type
- Forskjellige alkaliløsninger

Bruk av radioaktivt merkete forbindelser for slike studier letter analysedelen p.g.a. metodens følsomhet. En annen type undersøkelser er studier av kjemiske mekanismer for degradering av surfaktanter i et oljereservoar. Ved dobbeltmerking av surfaktanten (både  $^3\text{H}$  og  $^{35}\text{S}$ ) kan degraderingen av molekylet studeres.

Et annet felt der radiomerkete surfaktanter med fordel kan brukes er under prosessering av brønnstrømmene. Ved bruk av surfaktanter i reservoarer eller brønner vil brønnstrømmen inneholde emulsjoner der vann er den kontinuerlige fasen. Emulsjonspartiklene, som da består av oljepartikler stabilisert ved surfaktanter på overflaten, kan være svært stabile. Dette, som da har vært en fordel ved utvinning fra reservoaret vil nå være en ulempe ved prosessering av brønnstrømmen. Det vil kunne skape problemer både i separator og scrubber med skumdannelse i laget mellom olje og gass og crud-dannelse i laget mellom vann og olje. Hovedoppgaven i en slik sammenheng blir å utvikle anvendbare metoder for emulsjonsbryting. Dette kan skje både med kjemiske og fysiske metoder og kombinasjon av de to. Under laboratorieutvikling av slike metoder vil radiomerkete surfaktanter igjen være et meget viktig og sensitivt verktøy.

### 7.3.2 I feltforsøk

I brønn-til-brønn studier i offshore reservoarer der brønnavstandene er store (1-2 km) er det foreløpig mindre realistisk å bruke radiomerkete surfaktanter, men i mindre landbaserte reservoarer med kortere brønnavstander (typisk 100-120 m) er dette mulig.

Mest realistisk er det å bruke radiomerkete surfaktanter i en-brønnsstudier i såkalte push-and-pull (P&P) tester. Her kan surfaktantens rolle og effektivitet i feltspesifikke FAWAG-prosjekter testes. Man kan også tenke seg å bruke disse stoffene i P&P tester der gass ikke inngår i den injiserte fluiden, men der man undersøker effekten av ulik vannkvalitet. For eksempel er der de siste par årene blitt interessant å injisere ferskvann i noen typer reservoarer da det viser seg å ha en positiv effekt i forhold til bruk av saltvann (sjøvann). Hvilken ytterligere positiv effekt kan oppnås med tilsats av produksjonskjemikalier så som surfaktanter? Dette er i stor grad fremdeles "ukjent land", og det er ikke kjent om radiomerkete tracere noen gang er brukt for å studere slike effekter.

### 7.3.3 Merking av surfaktanter med gamma-emitterende radionuklider

Et annet område som kan være av interesse å nevne er muligheten for å merke surfaktantmolekylet med en gamma-emitterende radionuklide. Den radionukliden som i så fall peker seg ut er  $^{131}\text{I}$  ( $T_{1/2} = 8 \text{ d}$ ,  $E_\gamma = 364 \text{ keV}$ ). I et surfaktantmolekyl vil en slik merking finne sted ved substitusjon av et hydrogenmolekyl. Det vil da være viktig å undersøke hvilken effekt denne jodmerkingen har på molekylets effektivitet som surfaktant og retensjon i kromatografiske systemer. Vil den  $^{131}\text{I}$ -merkete surfaktanten, der man har endret noe på molekylet, oppføre seg i alle praktiske henseender slik som den  $^{35}\text{S}$ -merkete surfaktanten der molekylet ikke er endret? Hvis svaret er tilfredsstillende, vil dette kunne gi en ny dimensjon både for laboratorieeksperimenter og felteksperimenter.



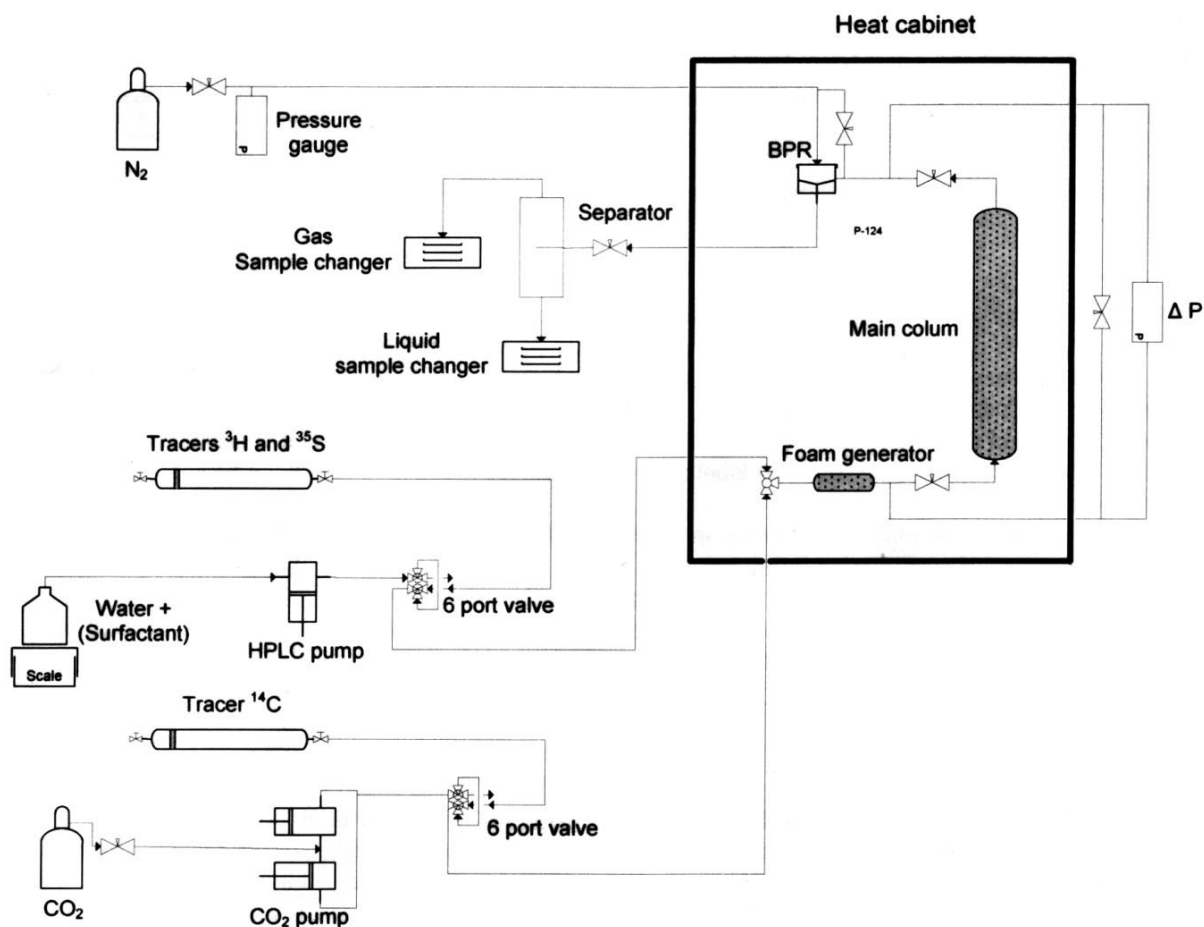
I laboratorieeksperimenter vil man da non-destruktivt kunne sjekke direkte molekylets dynamiske bevegelse som funksjon av tid både i de ovenfornevnte imbiberingseksperimentene ved hjelp av for eksempel gammakamera deteksjon som gir avbildning av aktivitetsfordeling i to dimensjoner. Ved å foreta målinger i flere vinkler kan man få et tomografisk bilde av surfaktantfordelingen i pluggen som funksjon av imbiberingstid. I flømmingsforsøkene vil man kunne følge surfaktantkonsentrasjonen på kolonnen og dens bevegelse over tid non-destruktivt ved hjelp av en ekstern gamma detektor som er montert i en todimensjonal skanner.<sup>27</sup>

I felteksperimenter vil en gammamerket surfaktant først og fremst være interessant for studier av prosessering av brønnstrømmer. Såkalte Residence Time Distribution (RTD) studier av surfaktantens rolle og virkning på faseoppførsel i flerfaseseparatorer og gass-scrubbere vil kunne gjøres non-destruktivt, uten behov for prøvetaking.<sup>28</sup> Denne muligheten finnes ikke i dag.



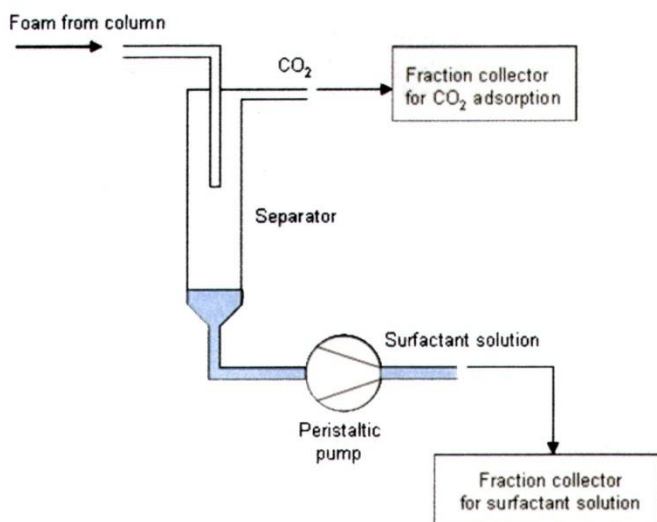
## 8 Flømmingsforsøk med radioaktivt merkete surfaktanter

Flømmingsforsøkene som ble gjort med de  $^{35}\text{S}$ -merkete surfaktantene ble utført på en kolonne pakket med glassperler (45-53  $\mu\text{m}$ ) som simulerer silikatmineralene i et oljereservoar. Vann og umerket surfaktantløsning ble pumpet igjennom en seks-ports ventil hvor tracere merket med  $^3\text{H}$  og  $^{35}\text{S}$  ble injisert.  $\text{CO}_2$ -gass ble pumpet igjennom en annen seks-port ventil hvor tracer merket med  $^{14}\text{C}$  ble injisert. De to fluidene ble pumpet til en skumgenerator pakket med glassperler av samme type som hovedkolonne, for å sørge for god blanding av væske og  $\text{CO}_2$ -gass før hovedkolonnen.<sup>29,30</sup> Figur 35 viser hele eksperimentoppsettet.



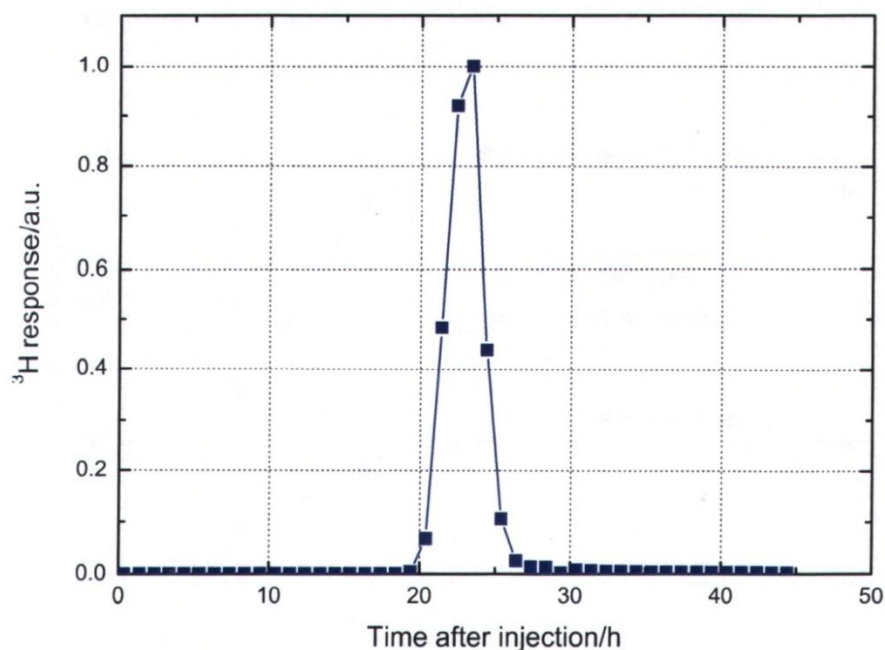
**Figur 35 Eksperimentoppsett for flømningsforsøk. Figur hentet fra referanse 29.**

Siden  $^{14}\text{C}$  og  $^{35}\text{S}$  sender ut stråling i samme energiområde er separasjon av de to nuklidene før deteksjon svært viktig. Det blir gjort i en separasjonstrakt. I den brytes skummet ned og væske blir samlet i fraksjoner på bunnen og  $\text{CO}_2$  på toppen som vist i Figur 36 under. Kontaminasjon av  $^{14}\text{C}$  i væske er ikke til å unngå fordi små mengder med  $\text{CO}_2$  vil være løst i vann og på grunn av karbonatlikevekten. For å kvantifisere kontaminasjon ble det gjort et forsøk med bare  $^{14}\text{C}$ . Dermed vil alle tellingene i væskefasen stamme fra  $^{14}\text{C}$ . Omtrent 1 % av  $^{14}\text{C}$ -responsen må trekkes fra  $^{35}\text{S}$ -responsen på grunn av kontaminasjon.<sup>30</sup>



**Figur 36** Separasjon og prøvetaking av surfaktant løsning og CO<sub>2</sub>. Figur hentet fra referanse 29.

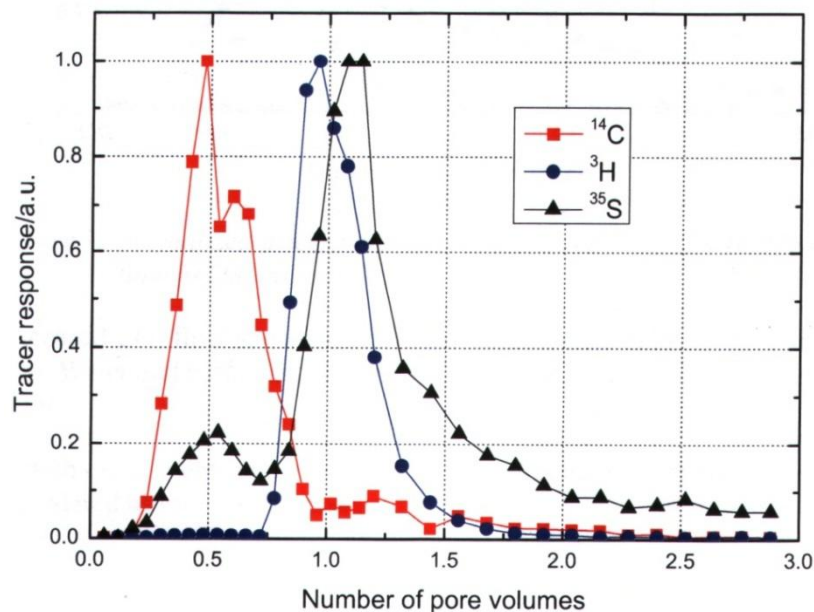
Porevolumet ble bestemt ved å injisere HTO i eksperimentoppsettet som vist over i Figur 35. En maksimumsaktivitet av <sup>3</sup>H ble oppnådd etter 23 timer. Prøvetakingsfrekvensen var 1 gang i timen (se Figur 37). Med en hastighet på 0.2 mL/min ble porevolumet beregnet til å være 275 mL. For alle grafene presentert under er dette porevolumet brukt som enhet på x-aksen, d.v.s. at verdien 1.0 tilsvarer 275 mL.



**Figur 37** HTO respons. Aktivitet er normalisert til topp maksimum. Figur hentet fra referanse 29.

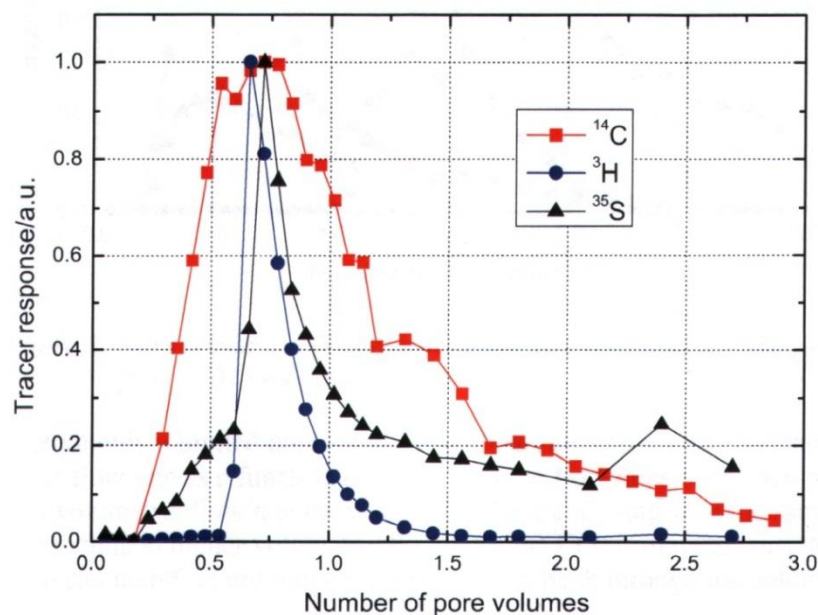
Eksperimenter ble utført for å måle den relative strømmingen av de forskjellige fasene og komponentene. Det ble gjort ved å injisere alle tre tracerne, <sup>3</sup>H merket vann (HTO), <sup>14</sup>C merket CO<sub>2</sub> og <sup>35</sup>S-merket sulfonsyrer, samtidig. Figur 38 under viser tracerresponsen ved et eksperiment hvor væskehastigheten var 0.125 mL/min og CO<sub>2</sub> var 0.15 mL/min, totalt 0.275 mL/min. Den viser at skummet ikke beveger seg som en stabil fase igjennom kolonnen, men at skumkomponentene er

separert. Den første toppen i  $^{35}\text{S}$ -responsen er antatt å komme fra kontaminasjon av  $^{14}\text{C}$  siden den er samtidig som maksimumstopp til  $^{14}\text{C}$ .



**Figur 38** Produksjonskurve til tre radioaktivt merkete tracerne. Aktiviteten er normalisert etter maksimumsverdien. Figur hentet fra referanse 29.

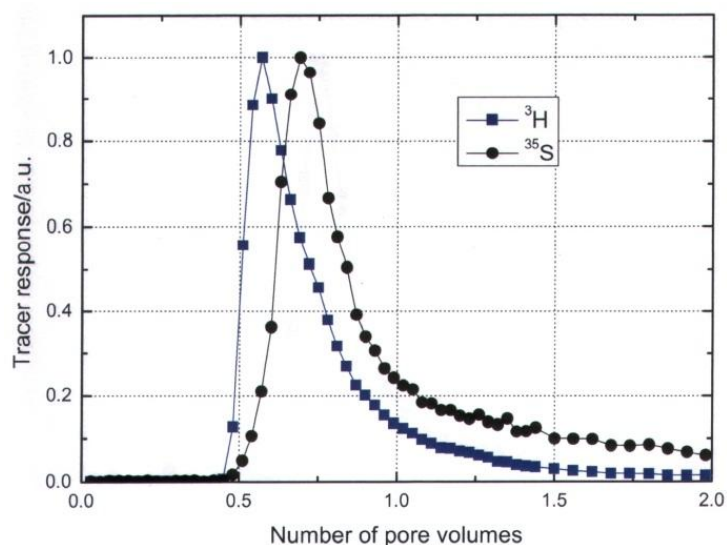
To eksperimenter ble utført med endringer i stømmingshastigheten til  $\text{CO}_2$ -fasen og væskefasen. Ved å redusere hastigheten til  $\text{CO}_2$  til 0.075 mL/min og øke hastigheten til væskefasen til 0.200 mL/min, beveger de to fasene seg med den samme hastigheten som vist i Figur 39 under. Dette gir en skarper og tidligere respons av  $^3\text{H}$  og  $^{35}\text{S}$  sammenlignet med eksperimentet i Figur 38 over. Responsen fra  $^{14}\text{C}$  er i tillegg spred utover hele volumområdet. Ved å øke hastigheten til  $\text{CO}_2$  og redusere hastigheten til væskefasen ble det motsatte observert.



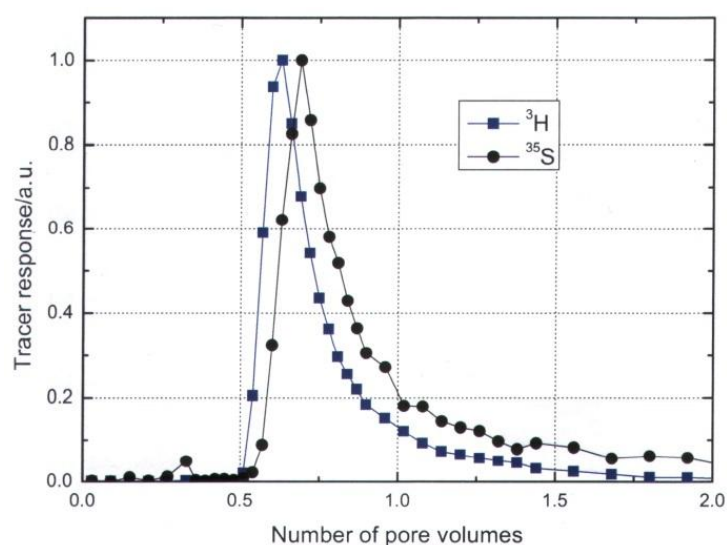
**Figur 39** Produksjonskurve til tre radioaktivt merkete tracerne. Aktiviteten er normalisert etter maksimumsverdien. Figur hentet fra referanse 29.

Tre flømningsforsøk ble utført med  $^{35}\text{S}$ -merkete sulfonsyrer. Fraksjoner fra separasjon i Figur 27 som beskrevet tidligere i oppgaven ble slått sammen og injisert sammen med HTO på det samme eksperimentoppsettet som vist over i Figur 35. For å unngå kontaminasjon fra  $^{14}\text{C}$ , ble det kun brukt umerket  $\text{CO}_2$  i disse eksperimentene. De tre sulfonsyrene gir forskjellig respons i forhold til  $^3\text{H}$  som vist i Figur 40, Figur 41 og Figur 42.

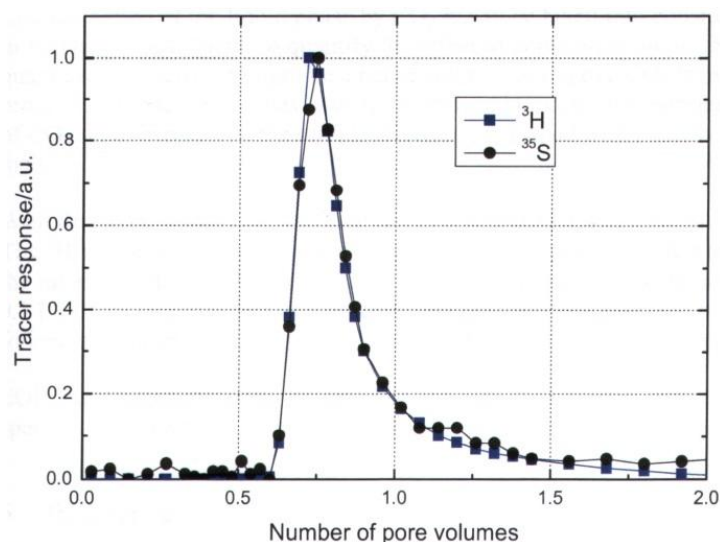
De tre sulfonsyrene har blitt kalt fraksjon 1, 2, og 3 i flømningsforsøket. Fraksjon 1 ble karakterisert til å være trans-2-dodeken-1-sulfonsyre. Fraksjon 2 er karakterisert som E-1-dodeken-1-sulfonsyre. Fraksjon 3 ble i *Kapitel 5 Diskusjon* antatt å være 4-hydroksy-dodekan-1-sulfonsyre. HPLC-spekter for fraksjonene fra separasjon er gitt i *Appendiks B1*. Blanding med disse tre produktene er brukt i flømningsforsøk i Figur 38 og Figur 39.



Figur 40 Fraksjon 1. Aktiviteten er normalisert etter maksimumsverdien. Figur hentet fra referanse 29.

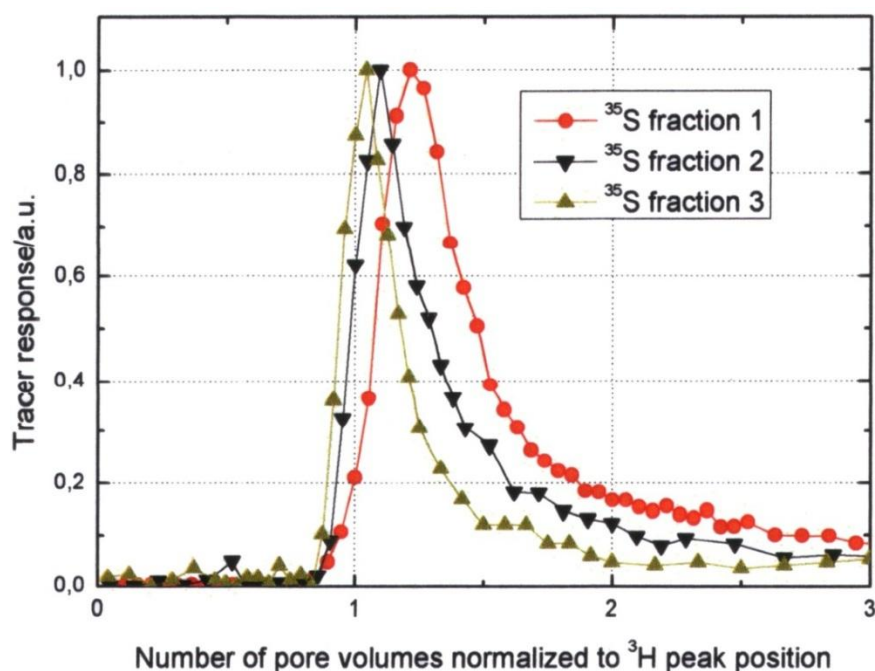


Figur 41 Fraksjon 2. Aktiviteten er normalisert etter maksimumsverdien. Figur hentet fra referanse 29.



Figur 42 Fraksjon 3. Aktiviteten er normalisert etter maksimumsverdien. Figur hentet fra referanse 29.

Ved å se på figurene ovenfor ser man at det er små forskjeller i når toppene kommer, dette kan komme av ustabil strømnig i kolonnen. Ved stabile forhold skulle HTO kommet ved ett pore volum, siden dette ikke er tilfelle ble tritium toppene i de tre forsøkene normalisert til ett pore volum. Dette ble gjort for å kunne sammenligne de tre sulfonsyrene i hvert av de tre forsøkene. Figur 43 gir de tre sulfonsyrene i relativ avstand til normalisert tritium topp.



Figur 43 Responsen til de tre  $^{35}\text{S}$ -merkete surfaktantene relativt til  $^3\text{H}$ . Figur hentet fra referanse 29.

De forskjellige fasene i  $\text{CO}_2$ /skum flømming kan følges med bruk av tracer teknologi. Forsøk med  $^3\text{H}$  merket vann (HTO),  $^{14}\text{C}$  merket  $\text{CO}_2$  og  $^{35}\text{S}$ -merkete sulfonsyrer har vist seg å være passende for en bedre forståelse av stabiliteten og transport av  $\text{CO}_2$  og skum i porøst media. Ved design av felt prosjekter må retensjon av surfaktantene vurderes. Resultatene presentert over viser en betydelig retensjon og spredning av surfaktantene. De forskjellige komponentene beveger seg med forskjellig hastighet igjennom systemet.





## Appendiks A: Risikovurdering av mastergradsarbeidet

Tabell 4 Risikovurdering av mastergradsarbeid.

	Hva kan gå galt	Hva kan gjøres for å hindre det	Hvordan redusere konsekvensen hvis det skulle skje
<b>Arbeid med radioaktivitet</b>			
<b>A</b>	Inntak av radioaktivitet ( $^{35}\text{S}$ )	Sjekke og bytte hansker ofte. Ikke spise/drikke på lab. Vaske hender etter lab og kontrollere med håndmonitor	Prøve å "fortynne"/reduere den biologiske halveringstiden med å spise/drikke sulfat, som er formen $^{35}\text{S}$ sannsynligvis er på i denne oppgaven.
<b>B</b>	Innånding av radioaktivitet ( $^{35}\text{S}$ )	Jobbe i avtrekk. Unngå reaksjoner hvor $\text{SO}_2$ og $\text{H}_2\text{S}$ dannes.	Frisk luft. Kontakt lege.
<b>C</b>	Søl med radioaktiv løsning ( $^{35}\text{S}$ )	Jobbe i et ryddig avtrekkskap. Gode forberedelser til et forsøk. Følge prosedyrer. Flytting og lagring i bøtte/bakk e.l.	Absorberende papir i bunnen på beholder ved eksperimenter, flytting og lagring. Vask med vann og såpe.
<b>D</b>	Søl med radioaktiv løsning ( $^{35}\text{S}$ ) på hud	Bruk av hansker. Jobbe i et ryddig avtrekkskap. Gode forberedelser til et forsøk. Følge prosedyrer. Flytting og lagring i bøtte/bakk e.l.	Vask med vann og såpe, sjekk hender med håndmonitor, fortsett å vaske til kontaminasjon er borte.
<b>Generelt arbeid med kjemikalier og på laboratorium</b>			
<b>E</b>	Uønskede reaksjoner med kjemikalier	Lese kjemikaliedatablader på forhånd og oppevare en kopi på laboratoriet sammen med kjemikallet	Følge de prosedyrer og forholdsregler som står angitt i kjemikaliedatabladet
<b>F</b>	Søl/sprut med kjemikalier på hud	Gode forberedelser, planlegging. Følge prosedyrer. Bruk av hansker.	Skylle godt med vann og såpe. Sjekke på forhånd i datablad om det burde skylles eller vaskes med noe annet enn vann. Ta av sko og klær hvis det er sølt på dem.
<b>G</b>	Søl/sprut med kjemikalier i øynene	Gode forberedelser, planlegging. Følge prosedyrer. Bruk av vernebriller.	Skyll grundig i 15 min. Kontakt lege.
<b>H</b>	Innånding av kjemikalier	Jobbe i et ryddig avtrekkskap. Gode forberedelser til et forsøk. Følge prosedyrer.	Frisk luft. Kontakt lege hvis pustevansker.
<b>Spesifikke kjemikalier</b>			
<b>I</b>	Søl/sprut med rykkende svovelsyre	Samme som for generelle kjemikalier, men i tillegg: Unngå nitrogenholdige forbindelser, vann, metaller, klorater, acetaldehyd.	Bruk av vinyl hansker istedenfor nitrile hansker, ved opprydding av uhell/søl.
<b>J</b>	Innånding og svelging av kloroform	Jobbe i avtrekkskap. Ikke spise/drikke på lab. Bruke hansker	Unngå brekninger ved svelging, drikk aktivt kull 20-40 g i vann. Frisk luft ved innånding.

Hvert tilfelle over i Tabell 4 ble vurdert etter sannsynlighet for at det kan skje og konsekvensen hvis det skulle skje. Hvert tilfelle ble gitt et nummer fra 1 til 5 for sannsynlighet og for konsekvens. Tabell 5 under viser hva numrene står for. Tabell 6 viser en matrise av sannsynlighet og konsekvens hvor hvert tilfelle som er beskrevet over er plassert.

**Tabell 5 Sannsynlighet og konsekvens.**

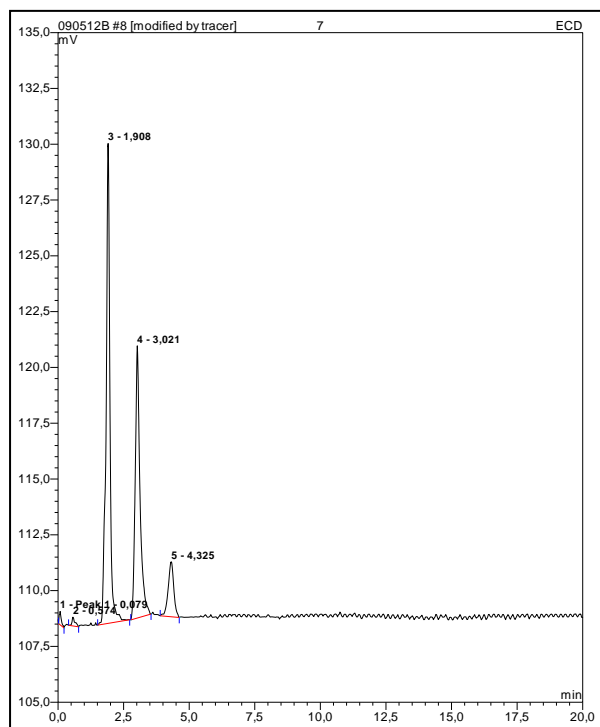
Sannsynlighet		Konsekvens	
1	Meget sjelden	1	Ufarlig
2	Sjelden	2	En viss fare
3	Har hendt	3	Farlig
4	Av og til	4	Meget farlig
5	Ofte	5	Katastrofal

**Tabell 6 Risikovurderings matrise.**

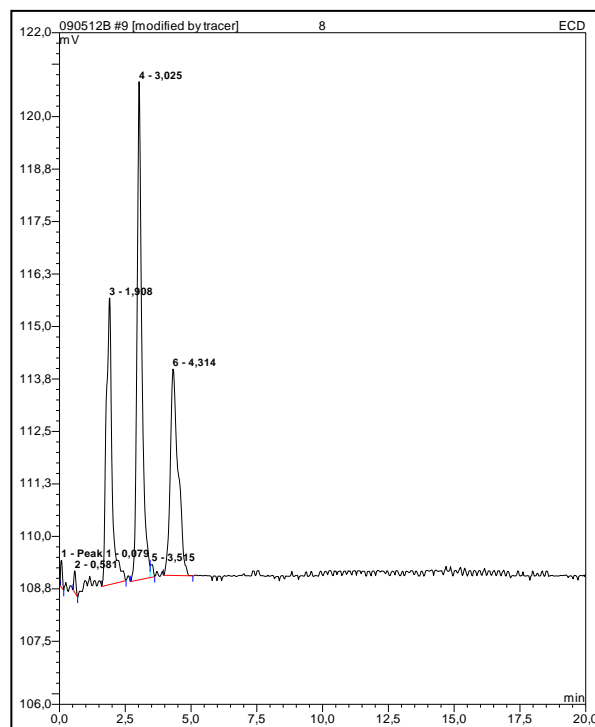
Sannsynlighet	5					
	4					
	3		F	I		
	2	C	D, E	G		
	1		A	H	B, J	
		1	2	3	4	5
	Konsekvens					

## Appendiks B: Eksperimentell data

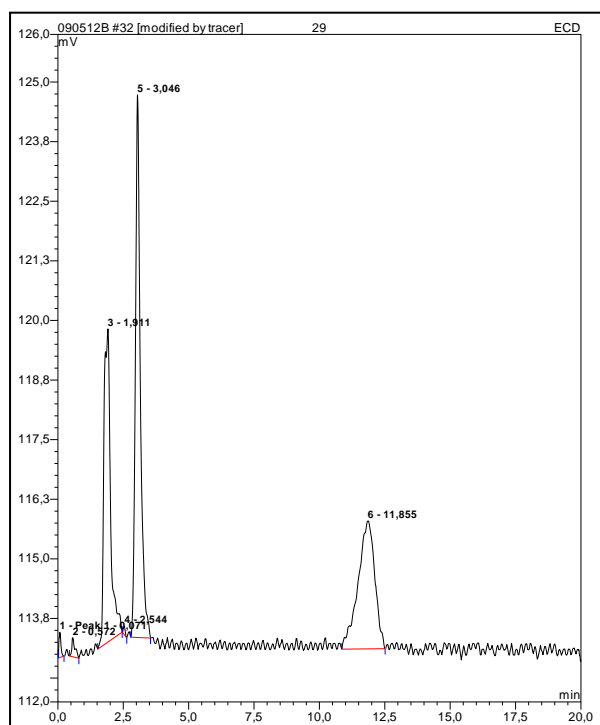
### B1. HPLC



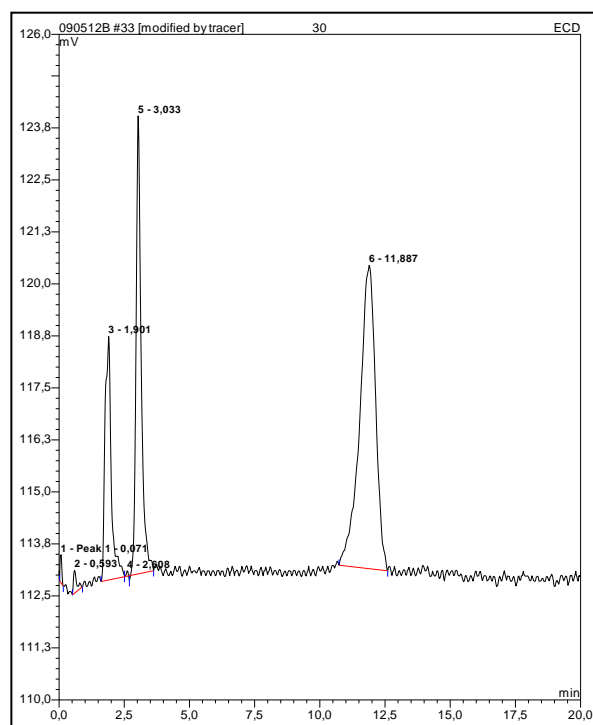
Figur 44 Andre separasjon, fraksjon 7.  $R_t$  4.3.  
Fraksjon nr. 3 i flømmingsforsøk.



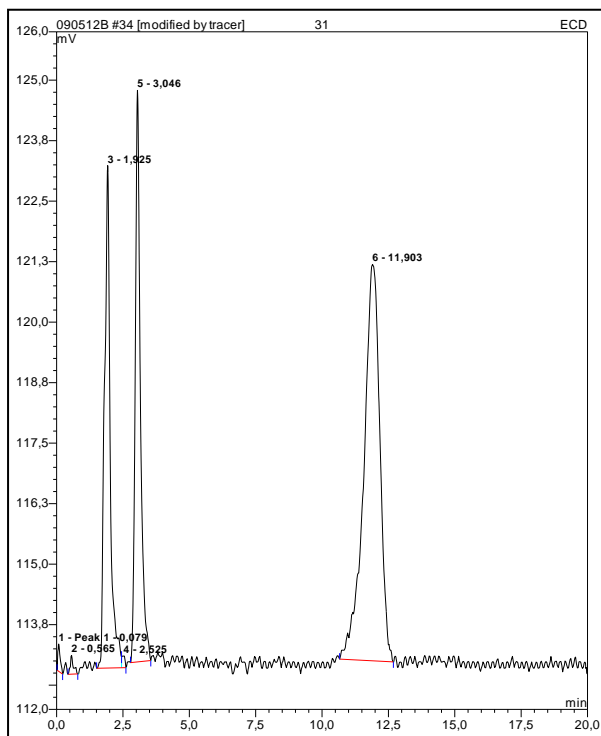
Figur 45 Andre separasjon, fraksjon 8.  $R_t$  4.3.  
Fraksjon nr. 3 i flømmingsforsøk.



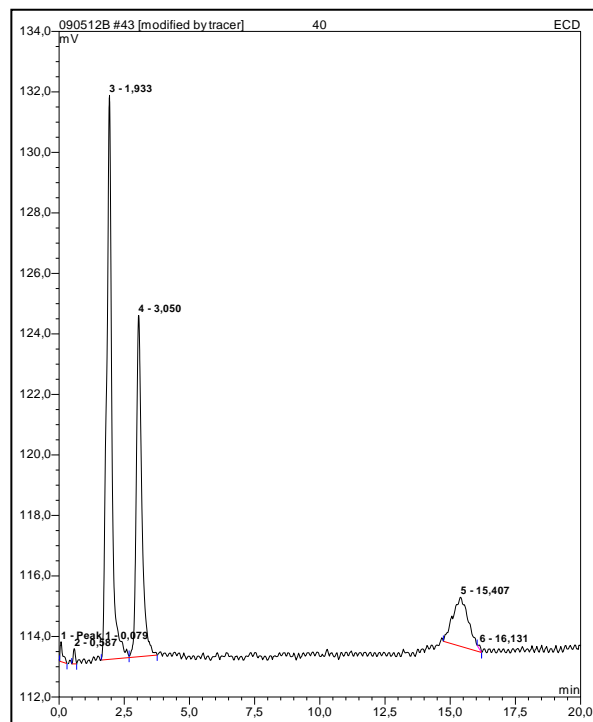
Figur 46 Andre separasjon, fraksjon 29,  $R_t$  11.9.  
Fraksjon nr. 1 i flømmingsforsøk.



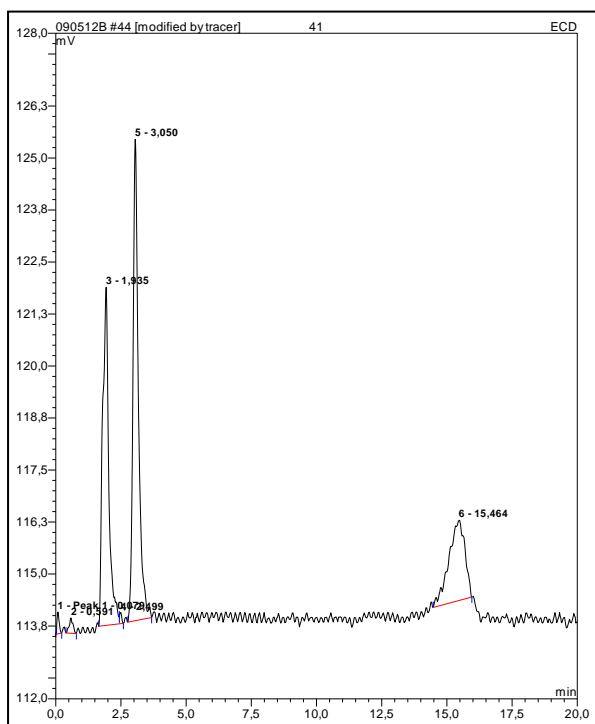
Figur 47 Andre separasjon, fraksjon 30,  $R_t$  11.9.  
Fraksjon nr. 1 i flømmingsforsøk.



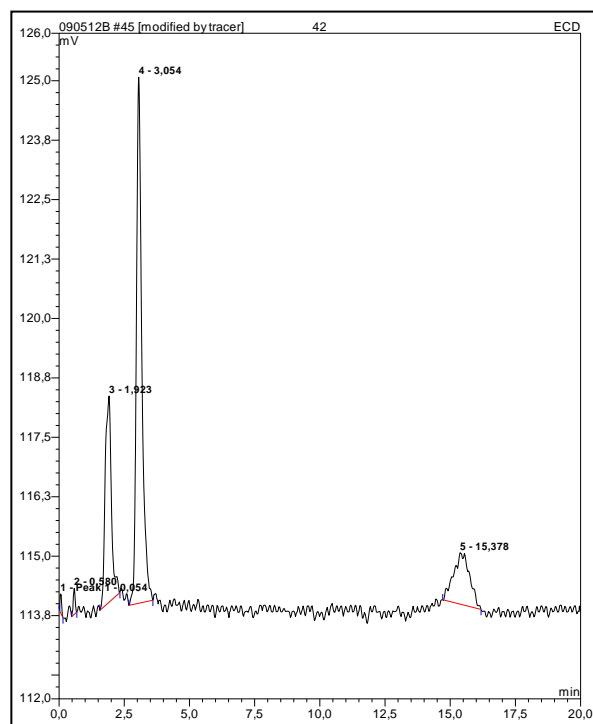
Figur 48 Andre separasjon, fraksjon 31,  $R_t$  11.9.  
Fraksjon nr. 1 i flømmingsforsøk.



Figur 49 Andre separasjon, fraksjon 40,  $R_t$  15.4.  
Fraksjon nr. 2 i flømmingsforsøk.

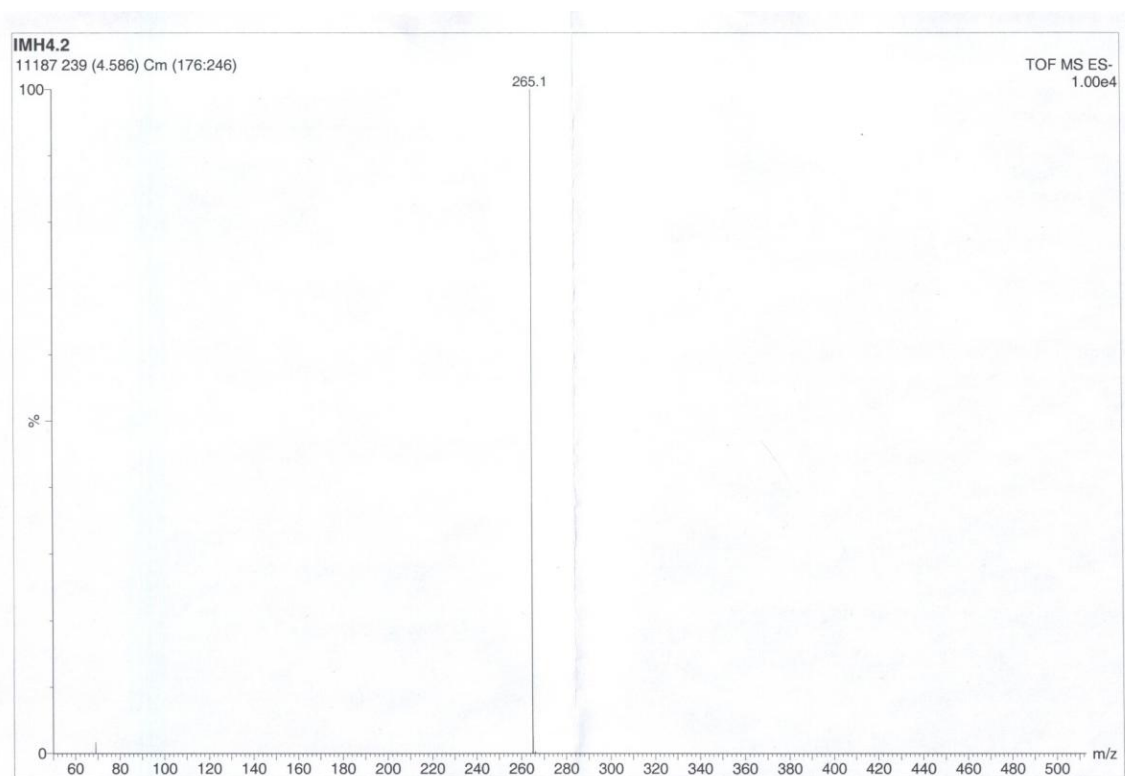


Figur 50 Andre separasjon, fraksjon 41,  $R_t$  15.4.  
Fraksjon nr. 2 i flømmingsforsøk.

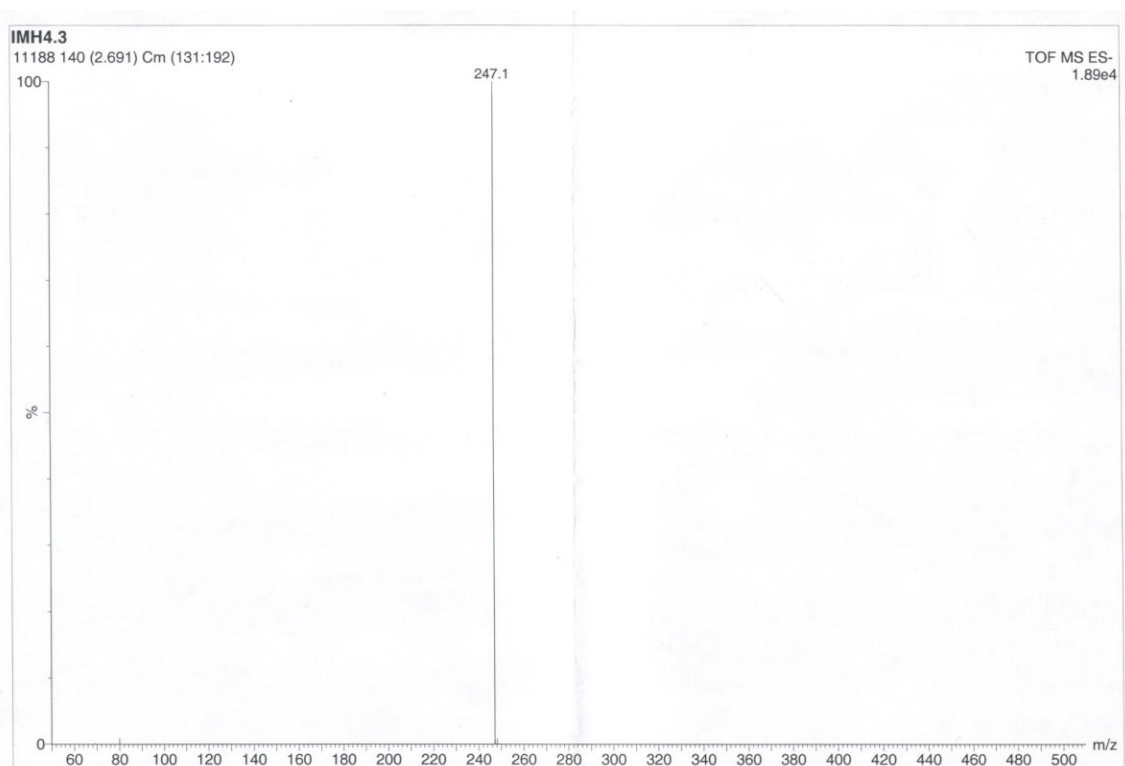


Figur 51 Andre separasjon, fraksjon 42,  $R_t$  15.4.  
Fraksjon nr. 2 i flømmingsforsøk.

## B2. MS



Figur 52 MS av 3-hydroksy-dodekan-1-sulfonsyre.



Figur 53 MS av cis-2-dodeken-1-sulfonsyre.

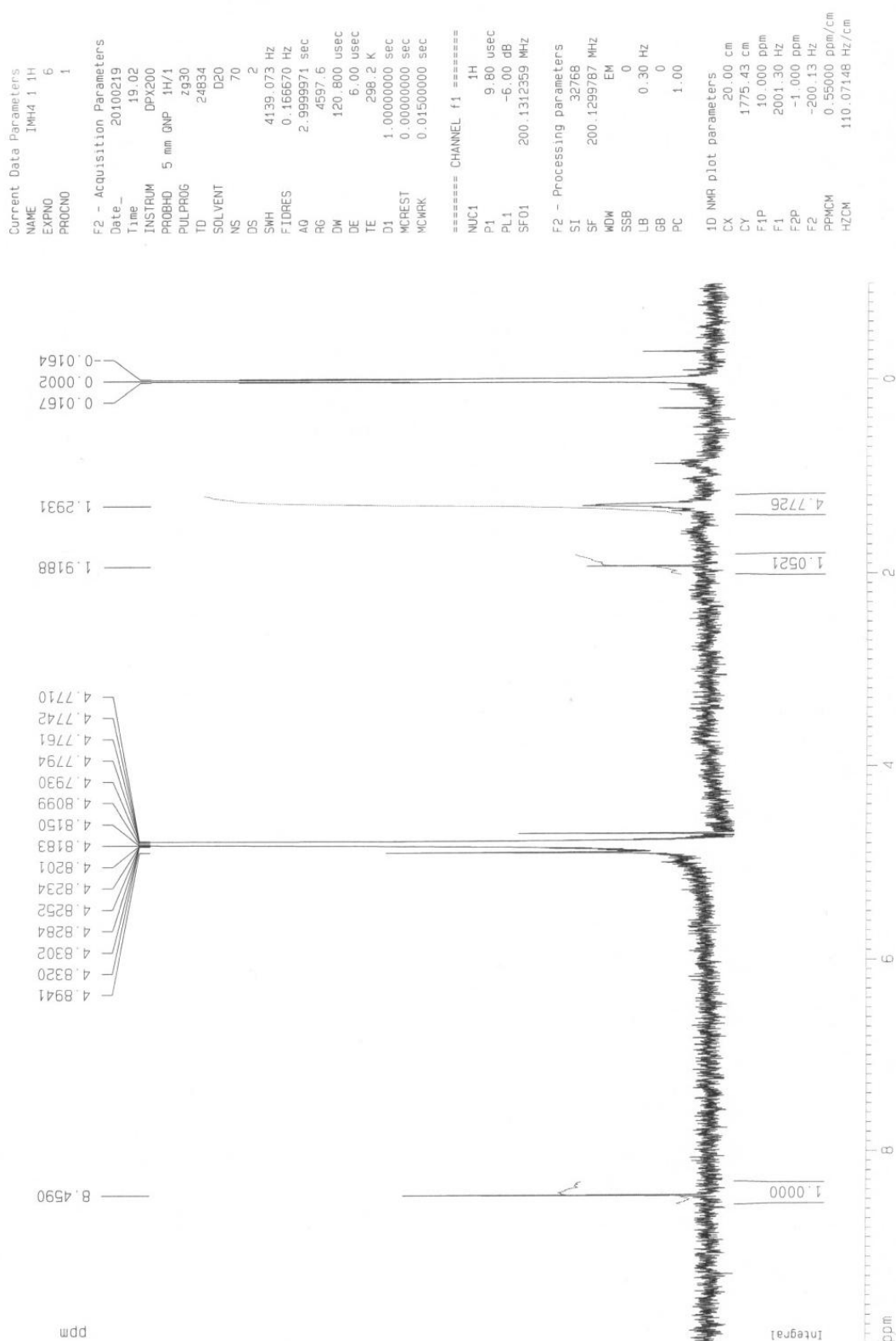


**Figur 54 MS av trans-2-dodeken-1-sulfonsyre.**

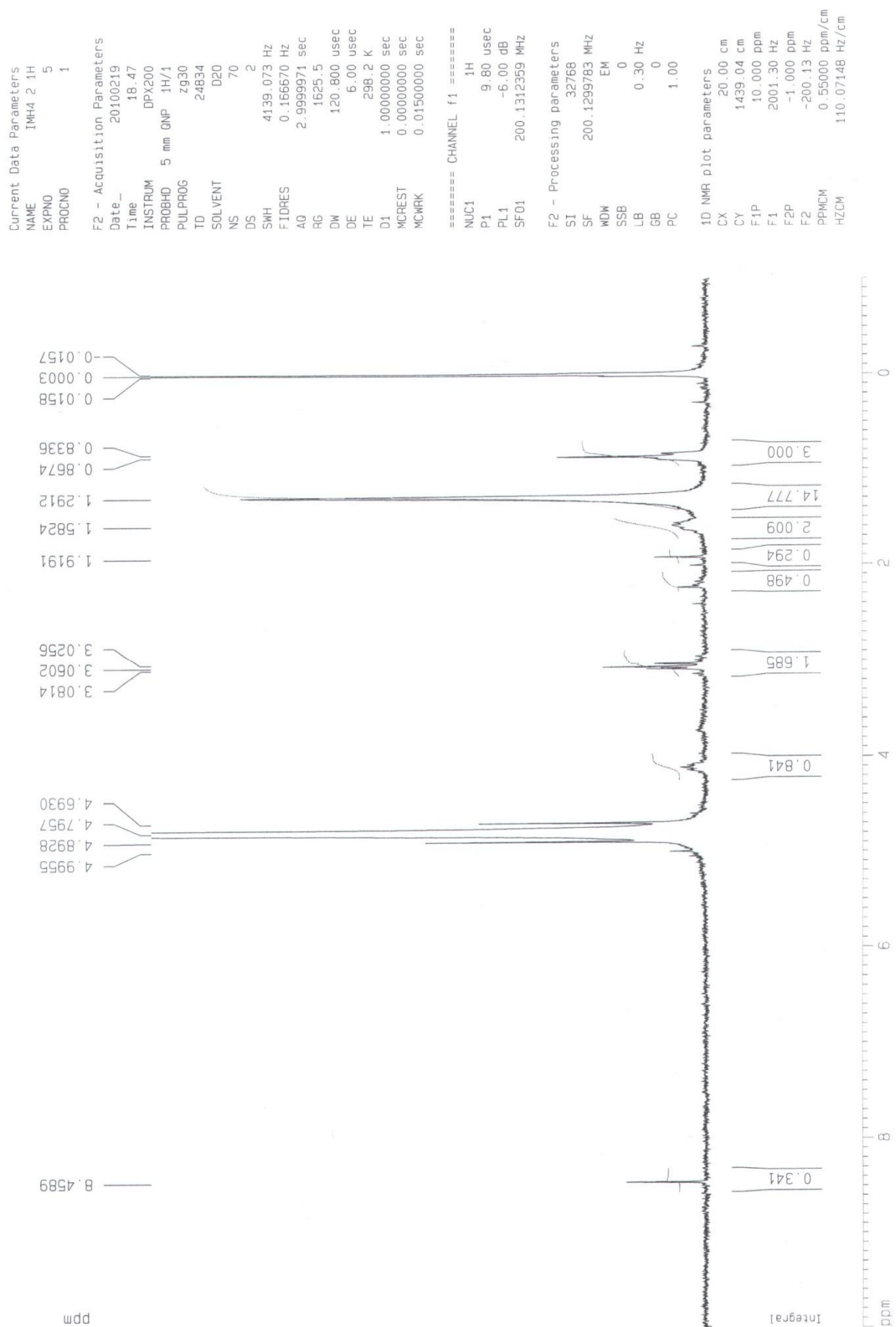


**Figur 55 MS av E-1-dodeken-1-sulfonsyre.**

## B3. NMR

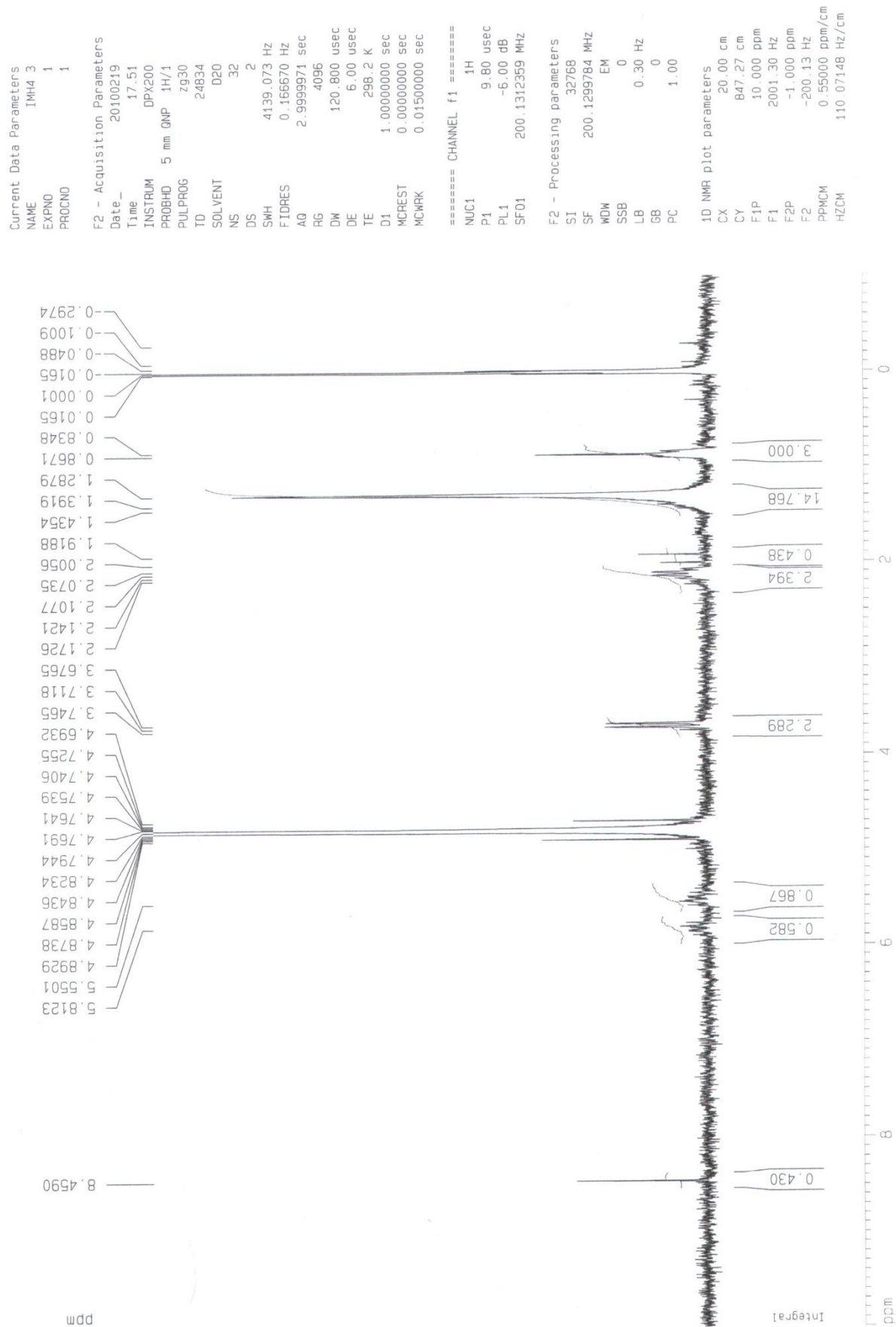


Figur 56 NMR av antatt 4-hydroksy-dodekan-1-sulfonsyre, toppnummer 3 i Figur 24.

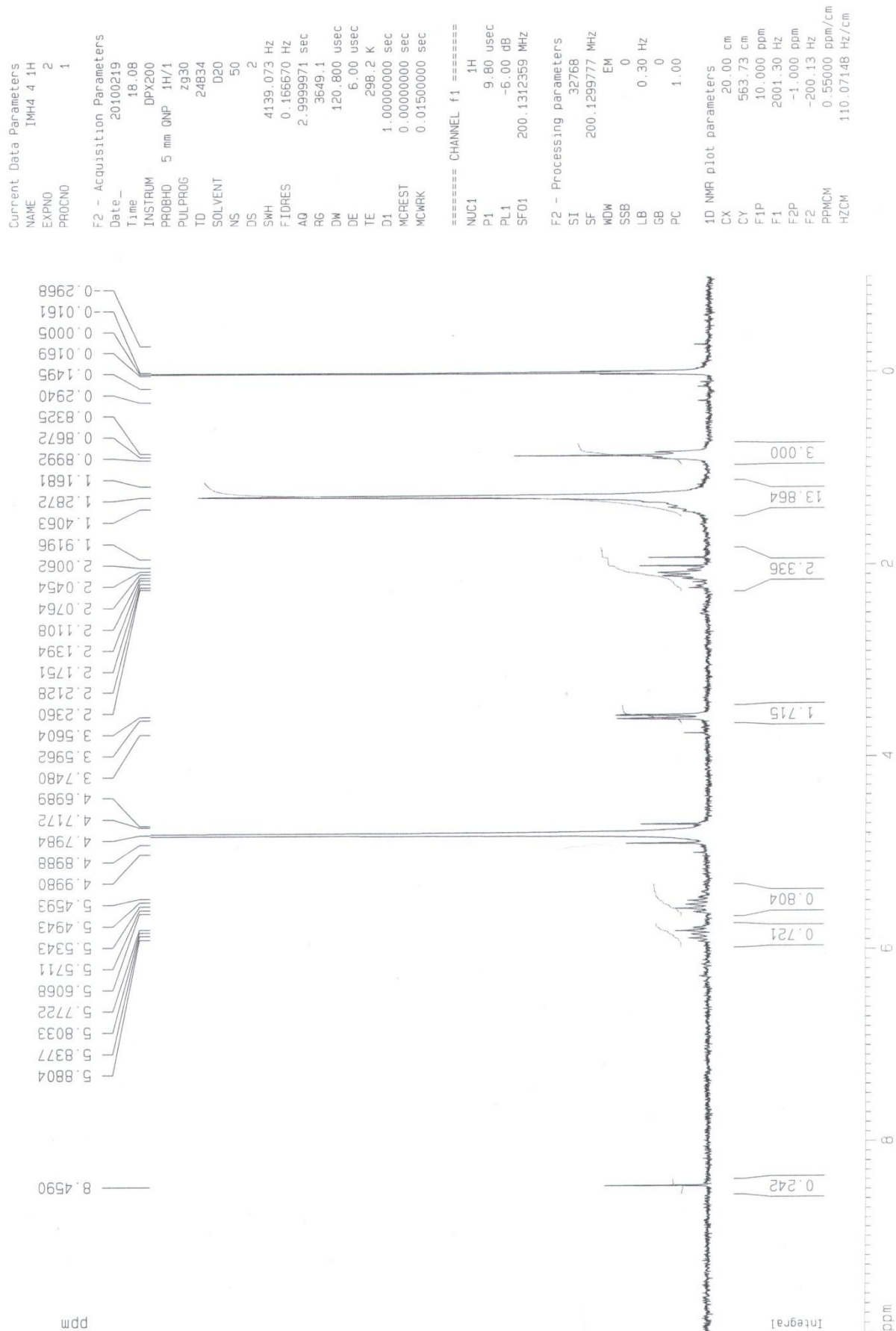


Figur 57 NMR av 3-hydroksy-dodekan-1-sulfonsyre, toppnummer 4 i Figur 24.

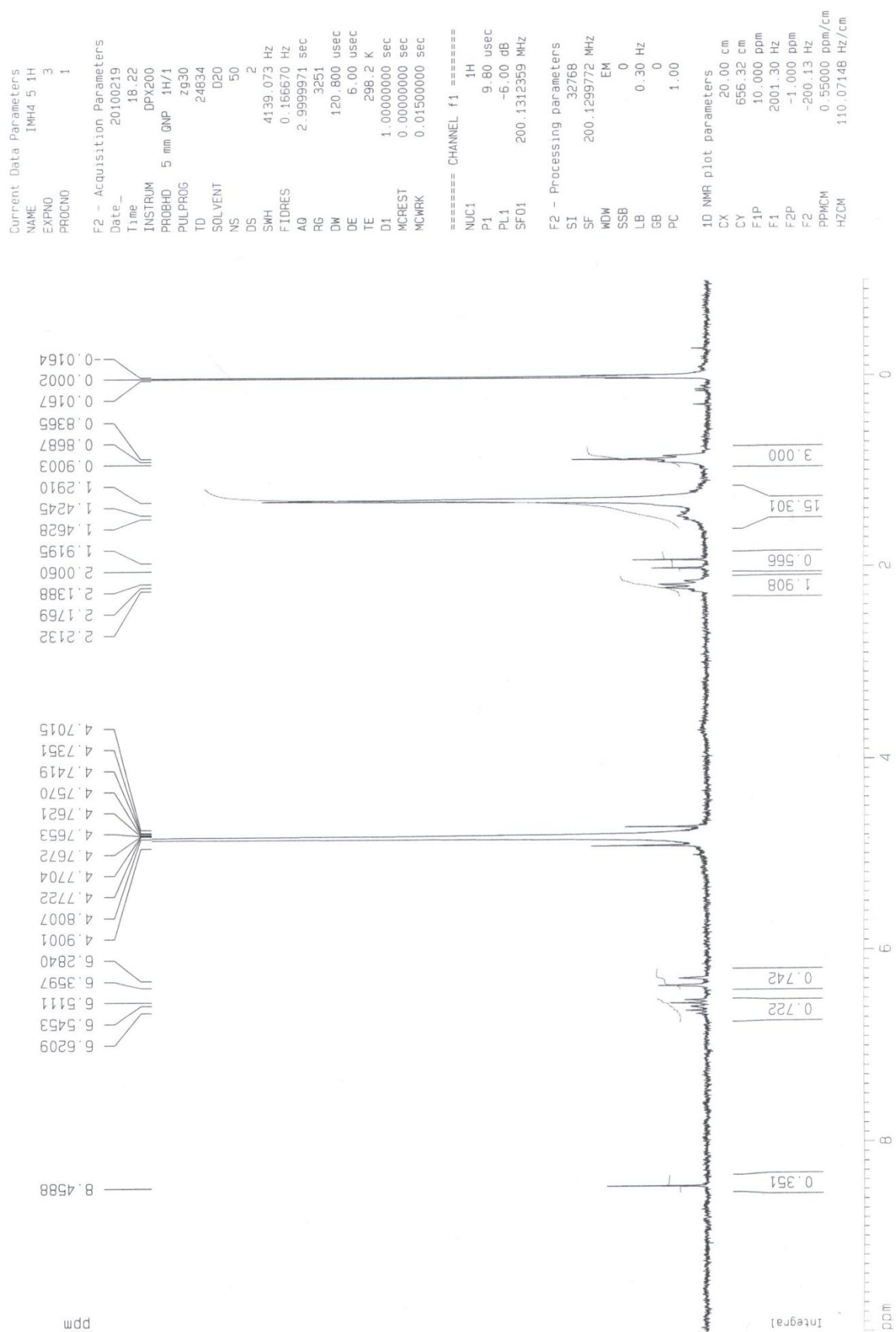




Figur 58 NMR av cis - 2-dodeken-1-sulfonsyre, toppnummer 5 i Figur 24.



Figur 59 NMR av trans - 2-dodeken-1-sulfonsyre, toppnummer 6 i Figur 24.



Figur 60 NMR av E - 1-dodeken-1-sulfonsyre, toppnummer 7 i Figur 24.

## B4. Rådata til figurer

Tabell 7 Rådata til Figur 25.

	CPM nr 3	2 $\sigma$ % nr 3	CPM nr 2	2 $\sigma$ % nr 2	CPM nr 1	2 $\sigma$ % nr 1
1	36.60	14.78	40.00	14.14	34.40	15.35
2	3747.40	1.46	2923.60	1.65	2300.20	1.86
3	46264.6	0.50	40446.8	0.5	49372.4	0.5
4	8331.60	0.98	8924.92	0.95	1155.20	2.63
5	1349.86	2.43	417.60	4.38	6192.80	1.14
6	486.00	4.06	497.52	4.01	6040.20	1.15
7	795.40	3.17	689.60	3.41	397.00	4.49
8	1440.40	2.36	142.40	7.5	80.40	9.98
9	1445.00	2.35	2228.00	1.89	82.00	9.88
10	519.00	3.93	918.60	2.95	67.60	10.88
11	603.06	3.64	202.40	6.29	86.40	9.62
12	907.00	2.97	220.40	6.02	148.31	7.34
13	978.20	2.86	496.60	4.01	129.40	7.86
14	1188.40	2.59	773.92	3.22	71.80	10.56
15	1576.80	2.25	895.20	2.99	171.80	6.82
16	1865.00	2.07	2837.00	1.68	490.00	4.04
17	2095.60	1.95	5166.00	1.24	751.91	3.26
18	2389.80	1.83	6064.60	1.15	765.40	3.23
19	2735.60	1.71	6205.00	1.14	684.60	3.42
20	3216.80	1.58	5378.40	1.22	777.00	3.21
21	3954.80	1.42	2839.20	1.68	211.00	6.16
22	4925.20	1.27	4335.20	1.36	190.80	6.48
23	5872.46	1.17	5306.60	1.23	95.51	9.15
24	4590.20	1.32	4892.60	1.28	91.20	9.37
25	4533.00	1.33	5217.80	1.24	102.20	8.85
26	4660.60	1.31	5443.80	1.21	49.20	12.75
27	4727.66	1.3	5354.40	1.22	55.40	12.02
28	4275.40	1.37	4467.20	1.34	53.40	12.24
29	4812.20	1.29	1841.60	2.08	55.40	12.02
30	6000.60	1.15	725.80	3.32	56.80	11.87
31	6902.40	1.08	187.20	6.54	65.60	11.04
32	5954.60	1.16	128.60	7.89	66.20	10.99
33	2378.80	1.83	286.80	5.28	69.60	10.72
34	1742.60	2.14	302.80	5.14	68.11	10.84
35	1811.40	2.1	568.20	3.75	66.40	10.98
36	1761.60	2.13	856.60	3.06	62.40	11.32
37	1383.40	2.4	1103.40	2.69	54.40	12.13
38	372.20	4.64	1313.40	2.47	51.00	12.52
39	37.20	14.66	1335.80	2.45	50.00	12.65
40	32.20	15.76	1073.20	2.73	44.60	13.39
41	29.40	16.28	699.60	3.38	38.60	14.4
42	34.20	15.29	379.20	4.59	36.80	14.74
43	33.20	15.52	157.80	7.12	36.40	14.82
44	28.20	16.84	56.60	11.89	35.91	14.93
45	29.80	16.38	34.80	15.16	36.00	14.91
46	28.40	16.78	31.60	15.91	39.00	14.32
47	32.20	15.76	32.60	15.67	37.20	14.66
48	31.20	16.01	33.60	15.43	39.40	14.25
49	30.51	16.19	33.80	15.38	37.40	14.63
50	55.60	12	40.40	14.07	40.80	14
51					4228.40	1.38

52	9358.00	0.92
53	3652.2	1.48
54	190.20	6.49
55	1011.95	2.81
56	900.40	2.98
57	243.60	5.73
58	72.20	10.53
59	36.60	14.78
60	36.60	14.78
61	33.80	15.38
62	32.80	15.62
63	40.80	14
64	38.35	14.44
65	32.60	15.67
66	34.20	15.29

**Tabell 8 Rådata til Figur 26 og Figur 34.**

	tid (min)	cpm	2σ %	tSIE
1	.00	8 8	9.	3
2	5.00	9883.20	0.90	423
3	0.69	232 39	0.50	423
4	5.00	440.00	42.6	423
5	5.00	65.60	11.04	423
6	5.00	76.40	10.23	423
7	5.00	282.00	5.33	423
8	5.00	284.80	5.30	423
9	5.00	2539.60	1.77	423
10	5.00	337.60	4.87	423
11	. 0	222.00	6.00	423
12	5.00	538.60	3.85	423
13	5.00	300.20	5.16	423
14	5.00	166.40	6.93	423
15	5.00	456.60	4.19	423
16	5.00	566.80	3.76	423
17	5.00	349.80	4.78	423
18	5.00	84.25	9.74	423
19	5.00	1244.80	2.54	423
20	5.00	1042.40	2.77	423
21	5.00	72.40	10.51	423
22	5.00	125.60	7.98	423
23	5.00	42.45	13.73	423
24	5.00	37.65	14.58	423
25	5.00	115.00	8.34	423
26	5.00	611.45	3.62	423
27	5.00	6195.80	1.14	423
28	5.00	3247.85	1.57	423
29	5.00	169.40	6.87	423
30	5.00	93.40	9.25	423
31	5.00	7127.65	1.06	423
32	5.00	6969.60	1.07	423
33	5.00	2294.40	1.87	423
34	5.00	310.60	5.08	423
35	5.00	62.80	11.29	423
36	5.00	445.60	4.24	423
37	5.00	644.05	3.52	423
38	5.00	116.40	8.29	423
39	5.00	78.60	10.09	423
40	5.00	91.60	9.35	423
41	5.00	35.80	14.95	423
42	5.00	1537.20	2.28	423
43	5.00	2594.60	1.76	423
44	5.00	1290.20	2.49	423
45	5.00	339.00	4.86	423
46	5.00	73.20	10.45	423
47	5.00	38.00	14.51	423
48	5.00	31.60	15.91	423
49	5.00	33.40	15.48	423
50	5.00	33.80	15.38	423

**Tabell 9 Rådata til Figur 27 og Figur 34.**

	tid (min)	cpm	2σ %	tSIE
1	5.00	39.00	14.32	426
2	5.00	12527.6	0.80	426
3	0.47	342789	0.50	426
4	5.00	361.80	4.70	426
5	5.00	292.60	5.23	426
6	5.00	411.69	4.41	426
7	5.00	1897.20	2.05	426
8	5.00	2689.40	1.72	426
9	5.00	396.80	4.49	426
10	5.00	574.20	3.73	426
11	5.00	513.00	3.95	426
12	5.00	377.20	4.61	426
13	5.00	851.00	3.07	426
14	5.00	890.60	3.00	426
15	5.00	214.00	6.11	426
16	5.00	1548.80	2.27	426
17	5.00	1998.29	2.00	426
18	5.00	761.60	3.24	426
19	5.00	143.20	7.47	426
20	5.00	60.20	11.53	426
21	5.00	52.40	12.36	426
22	5.00	360.80	4.71	426
23	5.00	818.60	3.13	426
24	5.00	2254.80	1.88	426
25	5.00	3682.09	1.47	426
26	5.00	5341.40	1.22	426
27	5.00	2300.00	1.87	426
28	5.00	376.18	4.61	426
29	5.00	2643.40	1.74	426
30	5.00	9171.20	0.93	426
31	5.00	9865.20	0.90	426
32	5.00	1771.00	2.13	426
33	5.00	205.00	6.25	426
34	5.00	420.00	4.36	426
35	5.00	1050.80	2.76	426
36	5.00	206.60	6.22	426
37	5.00	88.80	9.49	426
38	5.00	120.60	8.14	426
39	5.00	48.20	12.88	426
40	5.00	1871.20	2.07	426
41	5.00	3208.00	1.58	426
42	5.00	1807.00	2.1	426
43	5.00	618.20	3.6	426
44	5.00	129.80	7.85	426
45	5.00	47.40	12.99	426
46	3.65	40.80	14.11	426
47	5.00	31.60	15.91	426
48	5.00	46.00	13.19	426
49	5.00	29.80	16.38	426
50	5.00	42.40	13.74	426

**Tabell 10 Rådata til ionebytte eksperiment Figur 32.**

	tid (min)	cpm	2 $\sigma$ %	tSIE
1	2.51	64021.9	0.5	414
2	5.00	19942.6	0.63	414
3	5.00	11177.6	0.85	414
4	5.00	8722.60	0.96	420
5	2.63	61096.6	0.50	415
6	0.49	331282	0.50	458
7	5.00	14732.8	0.74	418
8	5.00	243.60	5.73	423
9	5.00	6638.40	1.10	423
10	5.00	74.00	10.40	423
11	5.00	1537.00	2.28	419
12	5.00	907.80	2.97	419
13	5.00	818.40	3.13	419
14	5.00	225.60	5.95	419
15	5.00	665.20	3.47	420
16	5.00	150.20	7.30	419
17	5.00	58.20	11.72	419
18	5.00	14258.0	0.75	420
19	5.00	751.60	3.26	420
20	5.00	152.00	7.25	420
21	5.00	281.25	5.33	426
22	5.00	82.00	9.88	426
23	5.00	197.20	6.37	422
24	5.00	87.20	9.58	422
25	5.00	70.23	10.67	422
26	5.00	79.40	10.04	422
27	5.00	98.00	9.04	421
28	5.00	68.80	10.78	421
29	5.00	65.60	11.04	421
30	5.00	235.60	5.83	419
31	5.00	143.60	7.46	419
32	5.00	132.20	7.78	419
33	15.00	588.53	2.13	418
34	15.00	1006.11	1.63	418

## Appendiks C: Nyttig informasjon

### C1. Vann

Tabell 11 Vannkvalitet for type 1 vann.<sup>31</sup>

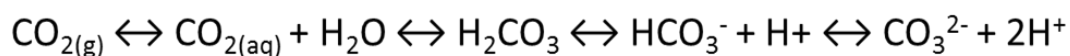
Type 1 vann	
Motstand	> 18 MΩcm ved 25 °C
Totalt organisk karbon	< 10 ppb
Partikkel fri	> 0.22 µm
Totalt løste faststoff	< 20 ppb
Silika	< 0.1 ppb
Tung metaller	< 1 ppb
Bakterier (cfu/mL)	< 1

### C2. Surfaktant løsningen fra Stepan

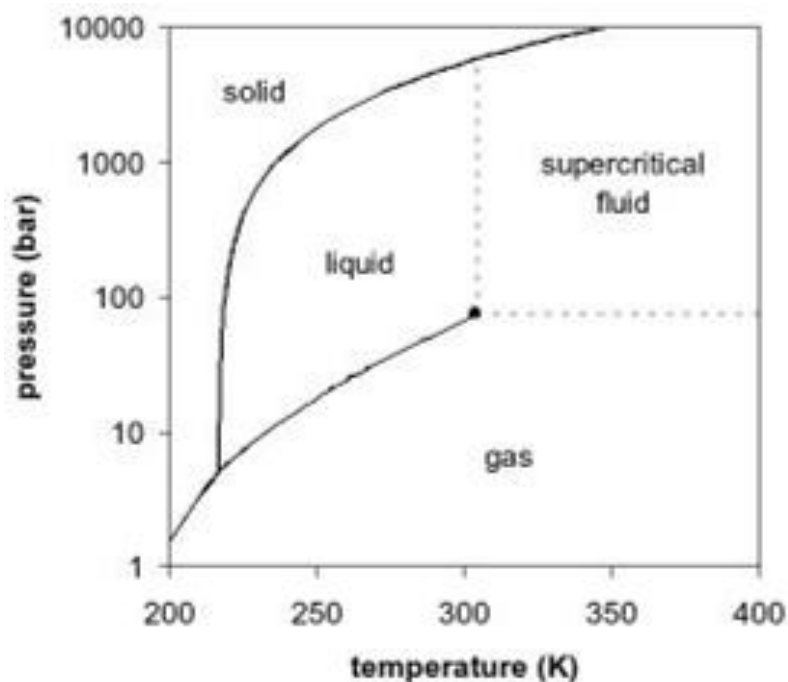
Tabell 12 Innhold i surfaktant løsningen som ble brukt i flømmingsforsøk, STEPANTAN AS-12 46.

Innhold	
Hydroxydodekan-1-sulfonsyre, natrium salt	10-30 %
Dodeken-1-sulfonsyre, natrium salt	20-30 %
Vann	40-60 %

### C3. Karbondioksid



Figur 61 Karbonatlikevekt mellom luft og vann.



Figur 62 Fasediagram for karbondioksid.



## Appendiks D: Liste over figurer og tabeller

### D1. Figurer

Figur 1 Surfaktant som skal radiomerkes, 2-dodeken-1-sulfonsyre.	4
Figur 2 Surfaktant som skal radiomerkes, 3-hydroksy-dodekan-1-sulfonsyre.	4
Figur 3 Desintegrasjonsskjema for $^{35}\text{S}$ .	4
Figur 4 Illustrasjon av fingring	6
Figur 5 Sfærisk micelle.	7
Figur 6 En typisk tracer respons. Figur hentet fra referanse 12.	8
Figur 7 Reaksjon for dannelse av acetylsulfat.	10
Figur 8 Antatt mekanisme for dannelse av acetylsulfat og eddiksyre.	11
Figur 9 Likevektsreaksjon til acetylsulfat.	11
Figur 10 Reaksjon for dannelse av sulfonsyrer.	12
Figur 11 Mekanisme til svoveltrioksid og alken, samlet sykloaddisjon.	12
Figur 12 Mekanisme til acetylsulfat og alken, stegvis addisjon.	12
Figur 13 Intermediat som dannes fra $\beta$ -sulton.	13
Figur 14 Mekanisme til alle produktene fra $\beta$ -sulton intermediat.	13
Figur 15 Antall samlet ionepar som funksjon av spenning.	14
Figur 16 Energioverføringsprosess i scintillatorblandingen ved væskescintillasjonstelling. Figur hentet fra referanse 22.	15
Figur 17 Skisse av deteksjonsprosessen med prinsippet for fotomultiplikator rør. Figur hentet referanse 23.	16
Figur 18 Quenched og uquenched LSC beta spektrum. Figur hentet fra referanse 23.	16
Figur 19 Funksjonell gruppe som binder til seg anioner, for en svak anionbytter.	17
Figur 20 En 6-port ventilinjektor til HPLC.	18
Figur 21 Skisse av en anion mikromembran suppressor.	19
Figur 22 HPLC oppsett for analysene.	19
Figur 23 Eksperimentell oversikt.	21
Figur 24 HPLC spektrum fra syntese.	25
Figur 25 Tre forsøk på separasjon av sulfonsyrene, unntatt fraksjon nr. 3.	26
Figur 26 Første suksessfulle separasjon av sulfonsyrer, unntatt fraksjon nr. 3.	27
Figur 27 Andre suksessfulle separasjon av sulfonsyrer, unntatt fraksjon nr. 3.	27
Figur 28 3-hydroksy-dodekan-1-sulfonsyre.	28
Figur 29 Cis-2-dodeken-1-sulfonsyre.	28
Figur 30 Trans-2-dodeken-1-sulfonsyre.	29
Figur 31 E-1-dodeken-1-sulfonsyre.	29
Figur 32 Tellehastighet for hver prøve, Y aksens i log skala.	29
Figur 33 4-hydroksy-dodekan-1-sulfonsyre.	31
Figur 34 Reproduserbarhet til separasjon av sulfonsyrene.	34
Figur 35 Eksperimentoppsett for flømningsforsøk. Figur hentet fra referanse 29.	41
Figur 36 Separasjon og prøvetaking av surfaktant løsning og $\text{CO}_2$ . Figur hentet fra referanse 29.	42
Figur 37 HTO respons. Aktivitet er normalisert til topp maksimum. Figur hentet fra referanse 29.	42
Figur 38 Produksjonskurve til tre radioaktivt merkete tracerne. Aktiviteten er normalisert etter maksimumsverdien. Figur hentet fra referanse 29.	43
Figur 39 Produksjonskurve til tre radioaktivt merkete tracerne. Aktiviteten er normalisert etter maksimumsverdien. Figur hentet fra referanse 29.	43
Figur 40 Fraksjon 1. Aktiviteten er normalisert etter maksimumsverdien. Figur hentet fra referanse 29.	44
Figur 41 Fraksjon 2. Aktiviteten er normalisert etter maksimumsverdien. Figur hentet fra referanse 29.	44
Figur 42 Fraksjon 3. Aktiviteten er normalisert etter maksimumsverdien. Figur hentet fra referanse 29.	45
Figur 43 Responsen til de tre $^{35}\text{S}$ -merkete surfaktantene relativt til $^3\text{H}$ . Figur hentet fra referanse 29.	45
Figur 44 Andre separasjon, fraksjon 7. $R_t$ 4.3. Fraksjon nr. 3 i flømningsforsøk.	49
Figur 45 Andre separasjon, fraksjon 8. $R_t$ 4.3. Fraksjon nr. 3 i flømningsforsøk.	49
Figur 46 Andre separasjon, fraksjon 29, $R_t$ 11.9. Fraksjon nr. 1 i flømningsforsøk.	49
Figur 47 Andre separasjon, fraksjon 30, $R_t$ 11.9. Fraksjon nr. 1 i flømningsforsøk.	49
Figur 48 Andre separasjon, fraksjon 31, $R_t$ 11.9. Fraksjon nr. 1 i flømningsforsøk.	50

Figur 49 Andre separasjon, fraksjon 40, $R_t$ 15.4. Fraksjon nr. 2 i flømmingsforsøk.	50
Figur 50 Andre separasjon, fraksjon 41, $R_t$ 15.4. Fraksjon nr. 2 i flømmingsforsøk.	50
Figur 51 Andre separasjon, fraksjon 42, $R_t$ 15.4. Fraksjon nr. 2 i flømmingsforsøk.	50
Figur 52 MS av 3-hydroksy-dodekan-1-sulfonsyre.	51
Figur 53 MS av cis-2-dodekan-1-sulfonsyre.	51
Figur 54 MS av trans-2-dodekan-1-sulfonsyre.	52
Figur 55 MS av E-1-dodekan-1-sulfonsyre.	52
Figur 56 NMR av antatt 4-hydroksy-dodekan-1-sulfonsyre, toppnummer 3 i Figur 24.	53
Figur 57 NMR av 3-hydroksy-dodekan-1-sulfonsyre, toppnummer 4 i Figur 24.	54
Figur 58 NMR av cis - 2-dodekan-1-sulfonsyre, toppnummer 5 i Figur 24.	55
Figur 59 NMR av trans - 2-dodekan-1-sulfonsyre, toppnummer 6 i Figur 24.	56
Figur 60 NMR av E - 1-dodekan-1-sulfonsyre, toppnummer 7 i Figur 24.	57
Figur 61 Karbonatlikevekt mellom luft og vann.	62
Figur 62 Fasediagram for karbondioksid.	62

## D2. Tabeller

Tabell 1 Forbindelser i HPLC spekter i Figur 24.	26
Tabell 2 Resultat fra HPLC analyser av fraksjoner fra separasjon i Figur 26 og Figur 27.	28
Tabell 3 Resultater fra ionebytte eksperiment.	30
Tabell 4 Risikovurdering av mastergradsarbeid.	47
Tabell 5 Sannsynlighet og konsekvens.	48
Tabell 6 Risikovurderings matrise.	48
Tabell 7 Rådata til Figur 25.	58
Tabell 8 Rådata til Figur 26 og Figur 34.	60
Tabell 9 Rådata til Figur 27 og Figur 34.	60
Tabell 10 Rådata til ionebytte eksperiment Figur 32.	61
Tabell 11 Vannkvalitet for type 1 vann.	62
Tabell 12 Innhold i surfaktant løsningen som ble brukt i flømmingsforsøk, STEPANTAN AS-12 46.	62

## Referanser

---

- <sup>1</sup> IAEA Technical Report Series No. 423, *Radiotracer Applications in Industry- A Guidebook*, IAEA Vienna, **(2004), 171**
- <sup>2</sup> A.R. Awan, R. Teigland, J. Kleppe. *SPE 99546 - EOR Survey in the North Sea*, Society of Petroleum Engineers, Presentation paper at the 2006 SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA 22-26 April 2006.
- <sup>3</sup> J. E. Hanssen, L. M. Surguchev. *North Sea Production Problems and Foam Process Solutions*, RUTH 1992-1995 A Norwegian Research Program on Improved Oil Recovery, edited by S. M. Skjæveland, A. Skauge, L. Hinderaker and C. D. Sisk. Norwegian petroleum Directorate, Stavanger, **(1996), 205-218**
- <sup>4</sup> J. E. Hanssen. *Foams for Gasflooding*, SPOR Monograph – Recent Advances in Improved Oil Recovery Methods for North Sea Sandstone Reservoirs, edited by S. M. Skjæveland and J. Kleppe. Norwegian petroleum Directorate, Stavanger, **(1992), 277-283**
- <sup>5</sup> T. Zhu, D.O. Ogbe, S. Khatanair. *Improving the Foam Performance for Mobility Control and Improved Sweep Efficiency in Gas Flooding*, **Industrial & Engineering Chemistry Research - Vol. 43, no. 15 (2004), 4413-4421**
- <sup>6</sup> I. Fjelde, T. Austad, K. Taugbøl, K. Veggeland, S. Nilsson. *Efficiency of Surfaktants*, RUTH 1992-1995 A Norwegian Research Program on Improved Oil Recovery, edited by S. M. Skjæveland, A. Skauge, L. Hinderaker and C. D. Sisk. Norwegian petroleum Directorate, Stavanger, **(1996), 375-386**
- <sup>7</sup> T. Holt, F. Vassenden, M. Dalland, J.E. Hanssen. *Phenomena Controlling Foam Properties*, RUTH 1992-1995 A Norwegian Research Program on Improved Oil Recovery, edited by S. M. Skjæveland, A. Skauge, L. Hinderaker and C. D. Sisk. Norwegian petroleum Directorate, Stavanger, **(1996), 219-228**
- <sup>8</sup> J. J. Taber, F. D. Martin, R. S. Seright. *EOR Schreeing Criteria Revisited – Part 2: Applications and Impact of Oil Prices*, **SPE Reservoir Engineering, (August 1997), 199-205**
- <sup>9</sup> J. Kolnes. *Displacement Mechanisms*, SPOR Monograph – Recent Advances in Improved Oil Recovery Methods for North Sea Sandstone Reservoirs, edited by S. M. Skjæveland and J. Kleppe. Norwegian petroleum Directorate, Stavanger, **(1992), 239-245**
- <sup>10</sup> L. M. Surguchev, J. E. Hanssen, A. Skauge, M. G. Aarra, J. J. Buckles, I. Svorstøl, H. Niko and T. Rolfsvåg. *Performed and Planned Foam Field Tests*, RUTH 1992-1995 A Norwegian Research Program on Improved Oil Recovery, edited by S. M. Skjæveland, A. Skauge, L. Hinderaker and C. D. Sisk. Norwegian petroleum Directorate, Stavanger, **(1996), 251-260**
- <sup>11</sup> T. Austad. *Loss of Chemicals*, SPOR Monograph – Recent Advances in Improved Oil Recovery Methods for North Sea Sandstone Reservoirs, edited by S. M. Skjæveland and J. Kleppe. Norwegian petroleum Directorate, Stavanger, **(1992), 257-263**
- <sup>12</sup> B. Zemel. *tracers in the oil field*, Elsevier Science, Amsterdam, **(1995)**
- <sup>13</sup> E. H. Koepf. *Coring handling - core analysis methods, Chapter 3*. Determination of residual oil saturation, Interstate Oil Compact Commission, USA, **(1978), 59-61**
- <sup>14</sup> H. A. Deans. *Singel - well tracer methods, Chapter 7*. Determination of residual oil saturation, Interstate Oil Compact Commission, USA **(1978), 158**
- <sup>15</sup> M. Kaneko, S. Kumagai, T. Nakamura, H. Sato. *Study of Sulfonation Mechanism of Low-Density Polyethylene Films with Fuming Sulfuric Acid*, **Journal of Applied Polymer Science - Vol. 91, (2004), 2435-2442**

- 
- <sup>16</sup> C. R. Martins, G. Ruggeri, M. A. De Paoli. *Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene*, **Journal of the Brazilian Chemical Society - Vol. 14, no. 5 (2003), 797-802**
- <sup>17</sup> B. P. Pinto, L. C. De Santa Maria, M. E. Sena. *Sulfonated poly(ether amide): A versatile rout to prepare functionalized polymers by homogenous sulfonation*, **Material Letters - Vol. 61, (2007), 2540-2543**
- <sup>18</sup> B. H. Bakker, H. Cerfontain. *Aliphatic Sulfonation, 16 – Sulfonation of Alkenes by Chlorosulfuric Acid, Acetyl Sulfate, and Trifluoroacetyl Sulfate*, **European Journal of Organic Chemistry, (1999), 91-96**
- <sup>19</sup> D. W. Roberts, D. L. Williams and D. Bethell. *Relative Reactivity Studies for Olefin Sulphonation with Sulphur Trioxide in Dichloromethane: Evidence for Concerted  $[2_s + 2_s]$  Cycloaddition*, **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry, (1985), 389-394**
- <sup>20</sup> G. F. Knoll. *Radiation detection and measurement*, 2. Edt., WIE – WILEY, **(1989), 166-167**
- <sup>21</sup> K.H. Lieser. *Nuclear and Radiochemistry*, WILEY – VCH, 2. Edt., Germany , **(2001), 105**
- <sup>22</sup> *An Introduction to the Basic Principles of Liquid Scintillation Counting*, Nuclear Support, LKB Instruments Ltd.
- <sup>23</sup> *Liquid scintillation counting – an analytical tool – method and equipment*, LKB Instruments Ltd, october 1979.
- <sup>24</sup> T. Greibrokk, E. Lundanes, K. E. Rasmussen. *Kromatografi*, Kapitel 5. Universitetsforlaget, 3. utgave, 2. opplag, **(1998)**
- <sup>25</sup> T. Greibrokk, E. Lundanes, K. E. Rasmussen. *Kromatografi*, Kapitel 4. Universitetsforlaget, 3. utgave, 2. opplag, **(1998)**
- <sup>26</sup> D. Zhou, D. J. Pietrzyk. *Liquid Chromatographic Separation of Alkanesulfonate and Alkyl Sulfate Surfactants: Effect of Ionic Strength*, **Analytical Chemistry - Vol. 64, (1992), 1008-1013**
- <sup>27</sup> D. Ø. Eriksen, O.B. Haugen, T. Bjørnstad. *Enhanced oil recovery methods studied by gamma tracer scanning at simulated reservoir conditions*, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry - Vol. 280, no. 2 (2009), 287-292**
- <sup>28</sup> A. Haugan, S. Hassfjell, A. Finborud. *Online measurements of liquid carry-over from scrubbers using radioactive tracers*, presented at the “TRACER 3 Conference on Tracers and Tracing Methods”, Ciechocinek, Poland , 22-24 June, 2004.
- <sup>29</sup> Ø. Dugstad, K. Opel, I. Fjelde. *SPE-142985 - Improved understanding of CO<sub>2</sub>/Foam EOR techniques by aid of Tracer Tecnology*, Society of Petroleum Engineers. Presentation paper at SPE EUROPEC/EAGE conference and exhibition, Vienna, Austria 23-26 May 2011.
- <sup>30</sup> K. Opel, Ø. Dugstad. *Tracing Individual Phases in Surfactant-Stimulated CO<sub>2</sub>-floods*, IFE/KR/F-2010/018.
- <sup>31</sup> *Milli-Q plus operating and maintenance manual*, MILLIPORE, Revisjon 3/90, (1990)